

Programmation

Cours

Informatique

Optique

Chimie

Algébre

Travaux Pratiques

Electricité

Physique

Résumés

Corrigés

Mathématiques

Analyse

Diapo

Livres

Exercices

Contrôles Continus

Mécanique

Langues

Thermodynamique

Multimedia

Divers

Travaux Dirigés

Chimie Organique

et encore plus.. sur www.clubnajah.blogspot.com

page facebook

Cours Mécanique Quantique II

Définitions:

quantum, nom masculin

Pluriel quanta.

Sens 1 : Quantité donnée.

Sens 2 : Petite quantité d'une grandeur physique qui peut être échangée.

En physique, quantité minimale d'énergie pouvant être émise ou propagée.

quantique, adjectif

Sens : Qui concerne les quanta [Physique].

Avant propos

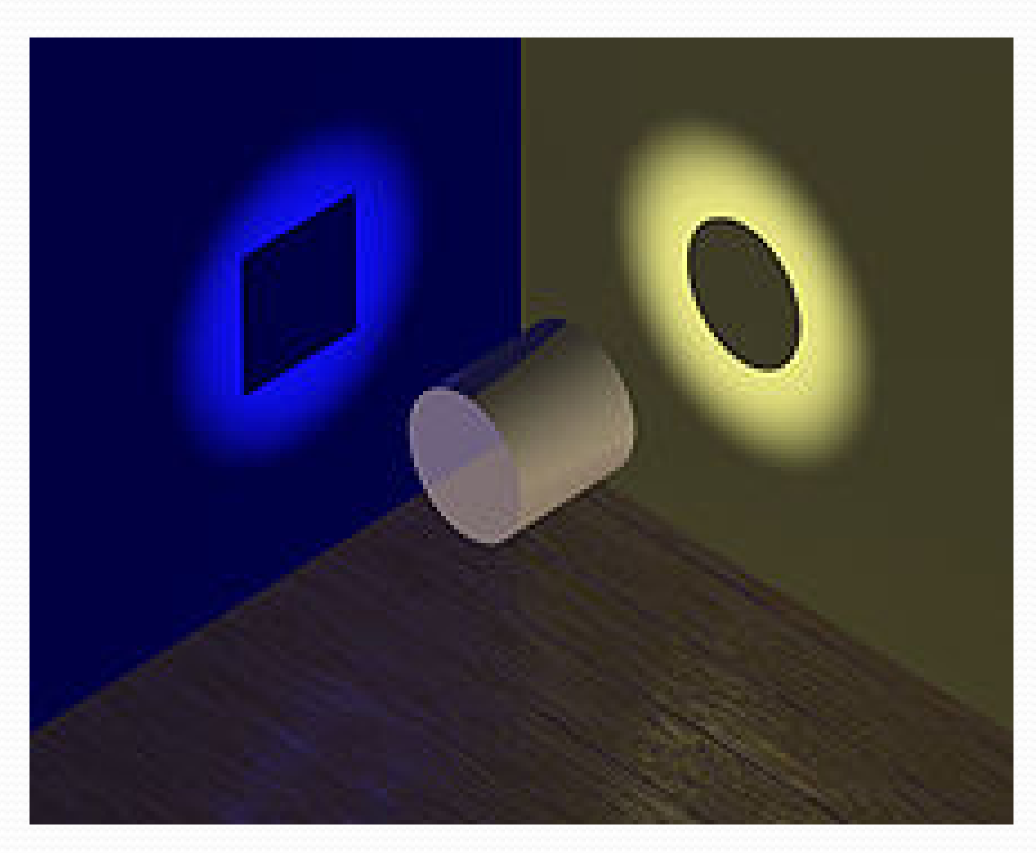
- Dualité

En physique, la **dualité onde-particule** ou **dualité onde-corpuscule** est un principe selon lequel tous les objets de l'univers microscopique présentent simultanément des propriétés d'ondes et de particules.

Exemple

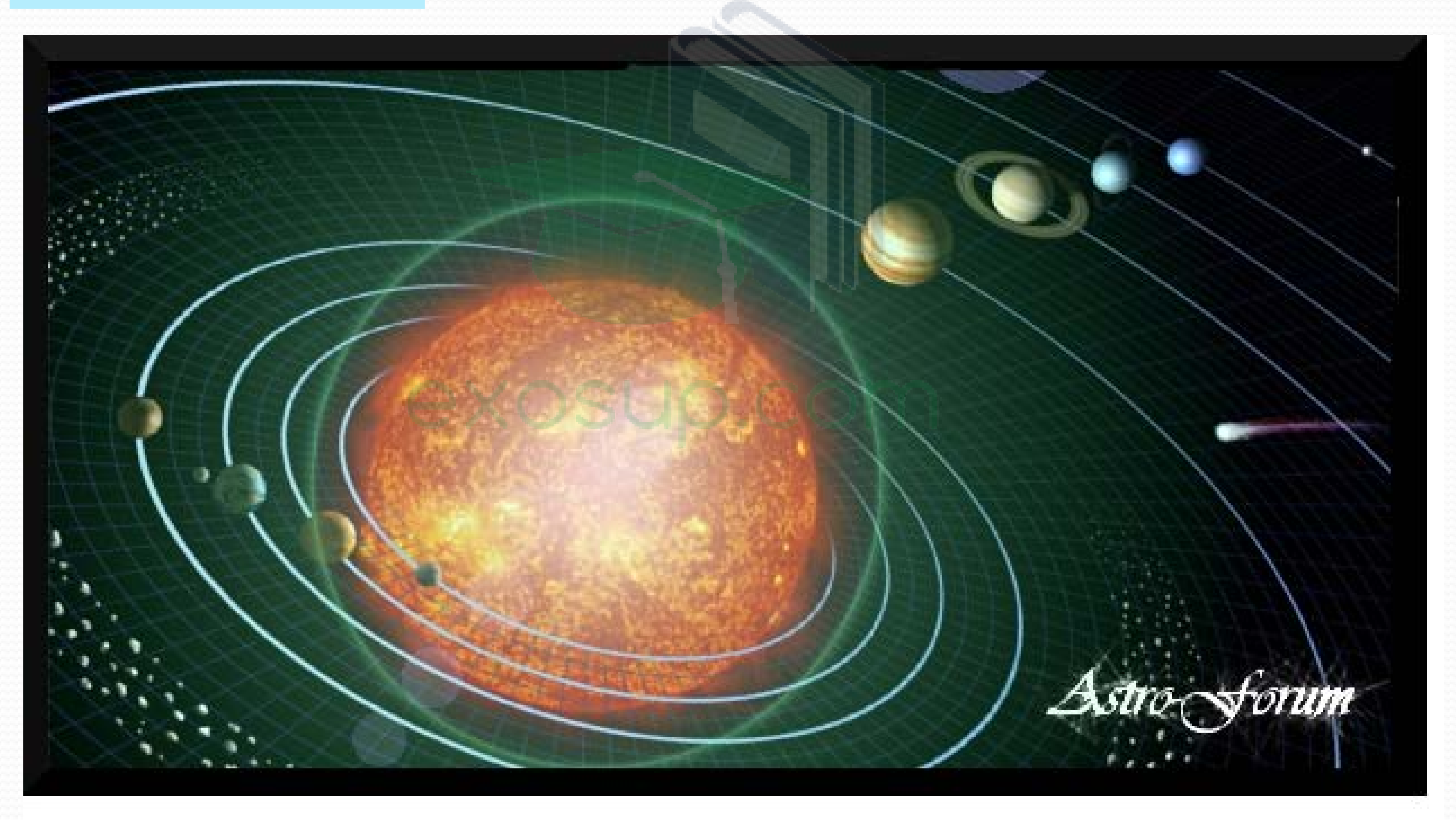
La métaphore du cylindre

Métaphore du cylindre : objet ayant à la fois les propriétés d'un cercle et d'un rectangle.
La métaphore du cylindre est l'exemple d'un objet ayant des propriétés apparemment inconciliables.
Il serait à première vue incongru d'affirmer qu'un objet a à la fois les propriétés d'un cercle et d'un rectangle : sur un plan, un objet est soit un cercle, soit un rectangle.
Mais si l'on considère un cylindre : une projection dans l'axe du cylindre donne un cercle, et une projection perpendiculairement à cet axe donne un rectangle.



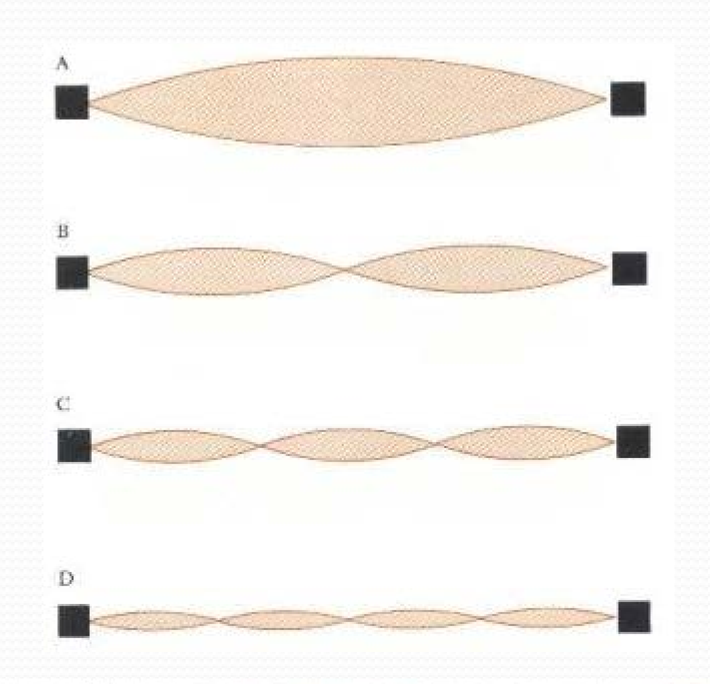
Mécanique classique et correspondance

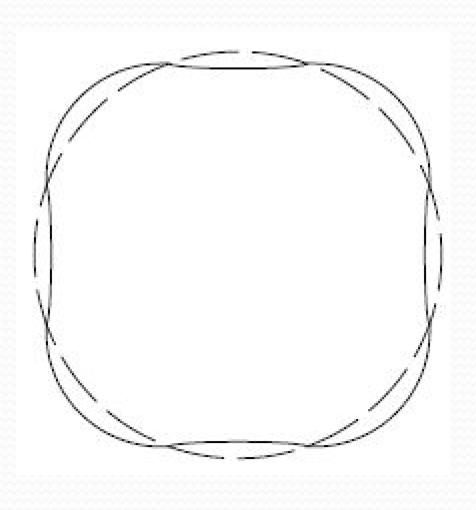
Modèle planétaire

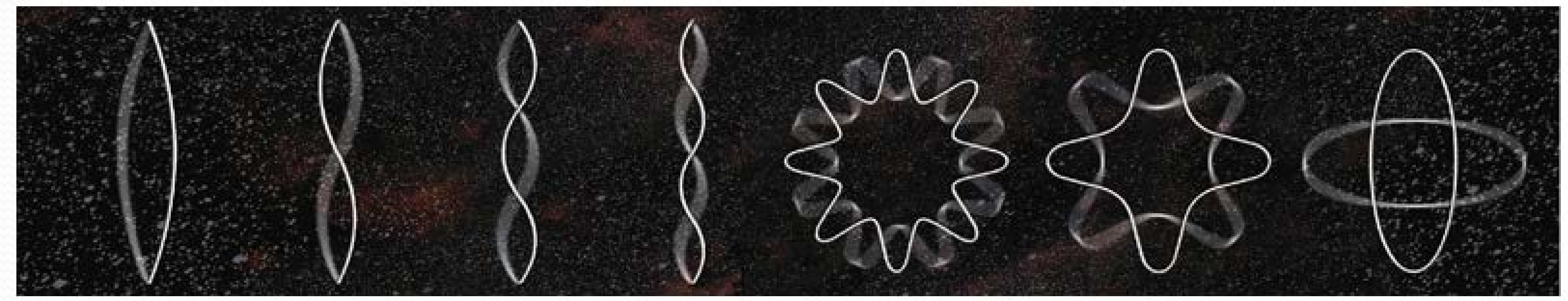


Vibrations et Langueur d'ondes

Corde vibrante





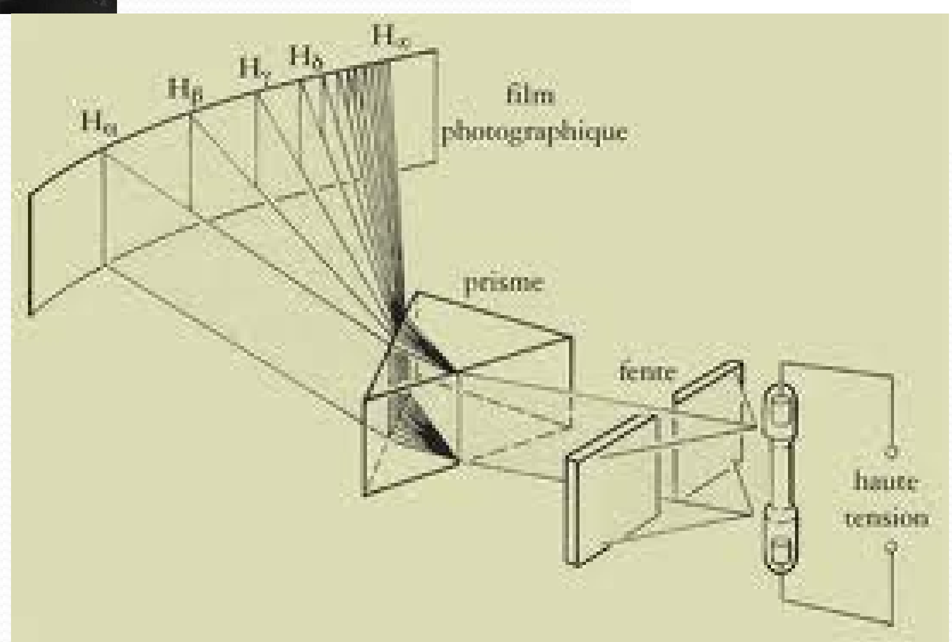


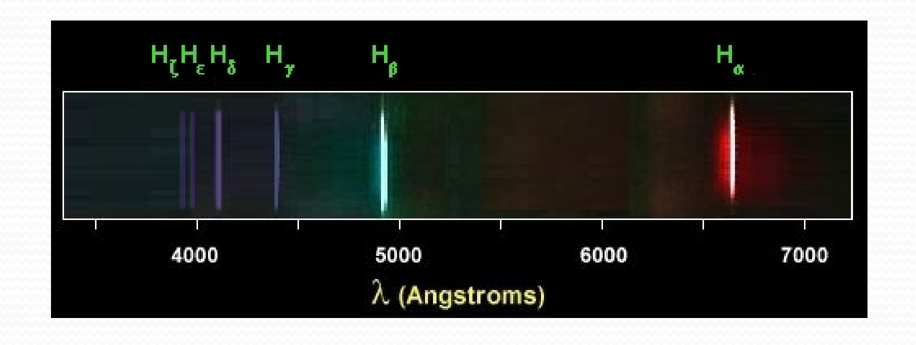
Goniométrie et théorie de BOHR

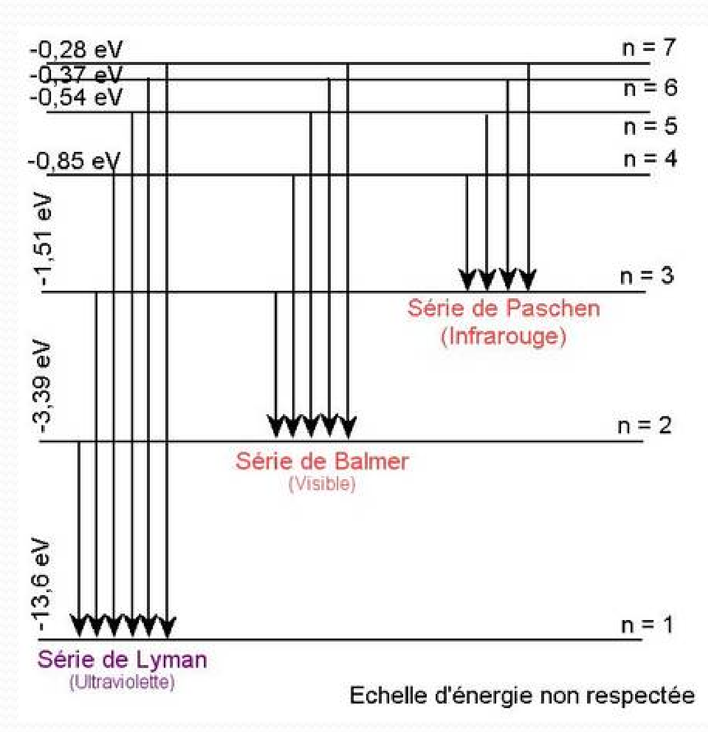


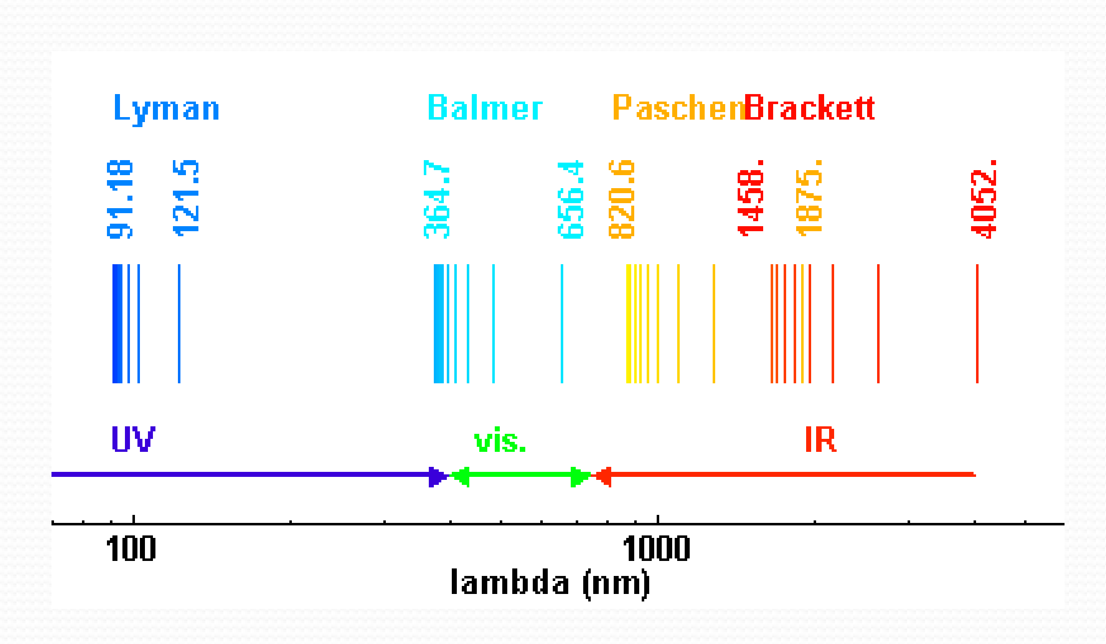
GONIOMETRE





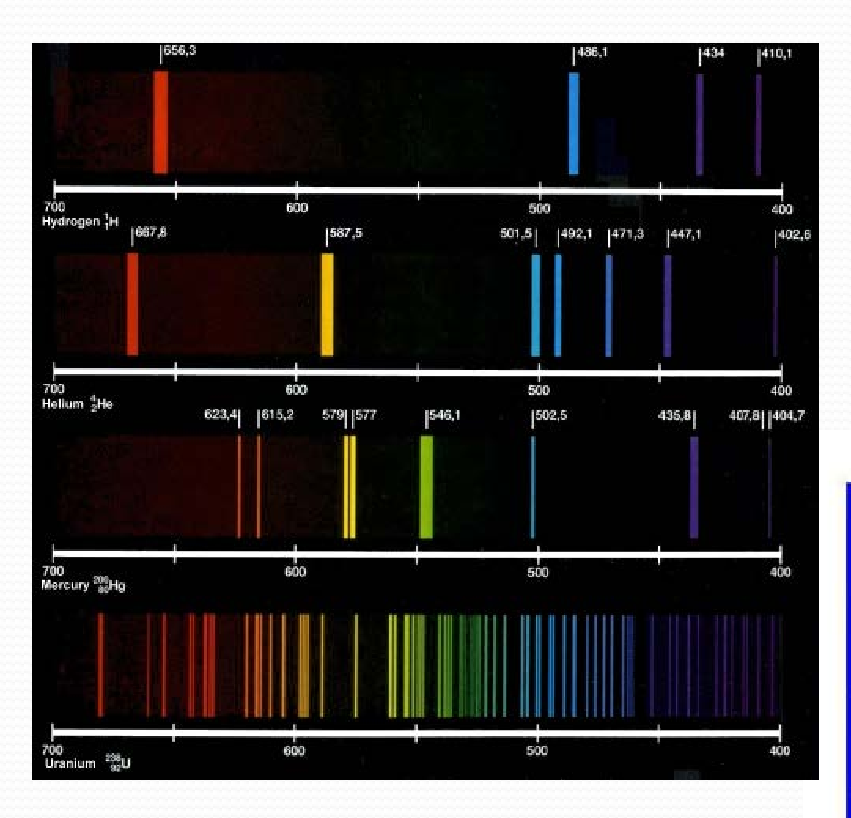


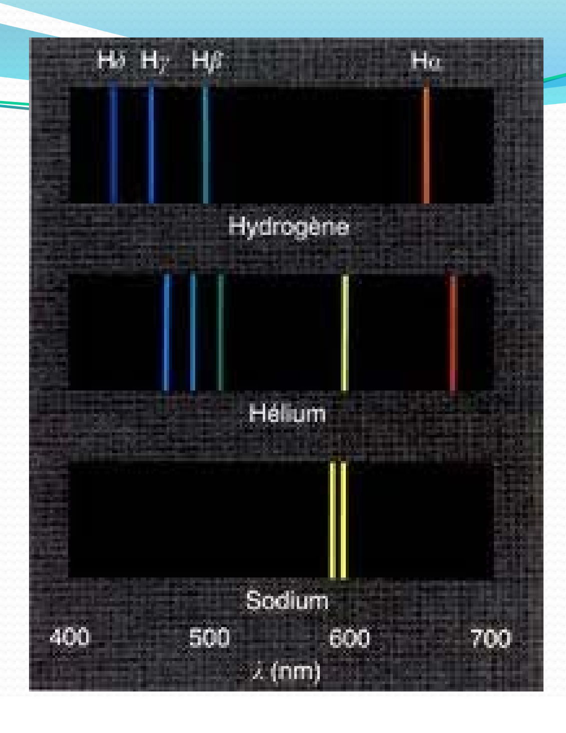


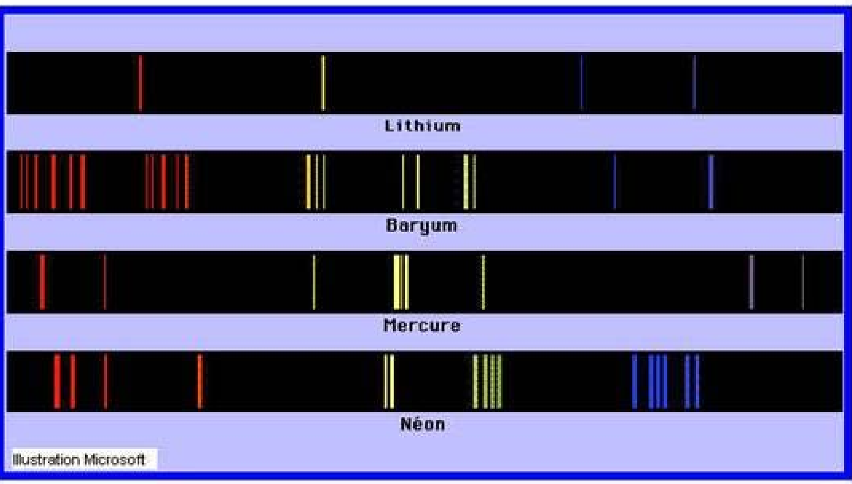


Spectre de L'Hydrogène

Exemple du spectre







Spectres d'émission de quelques atomes
(illustration tirée de l'encyclopédie Microsoft Encarta)

Observateur et observables

Grandeurs physiques mesurables

unités de base

A ce jour, le Système International d’unités, le SI, est constitué de sept unités de base (entre parenthèse le symbole qui la représente de façon unique) :

- le mètre (m)
- le kilogramme (kg)
- la seconde (s)
- l'ampère (A)
- le kelvin (K)
- la candela (cd)
- la mole (mol)

mètre (m)

Le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792 458 de seconde.

kilogramme (kg)

Le kilogramme est la masse du prototype en platine iridié qui a été sanctionné par la Conférence générale des poids et mesures tenue à Paris en 1889 et qui est déposé au Bureau International des Poids et Mesures.

seconde (s)

La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

ampère (A)

L'ampère est l'intensité d'un courant électrique constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de un mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force de 2.10^{-7} newton par mètre de longueur.

kelvin (K)

Le kelvin est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau.

candela (cd)

La candela est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540.10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est 1/683 watt par stéradian.

mole (mol)

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12.

Les unités dérivées (inclus les unités sans dimensions)

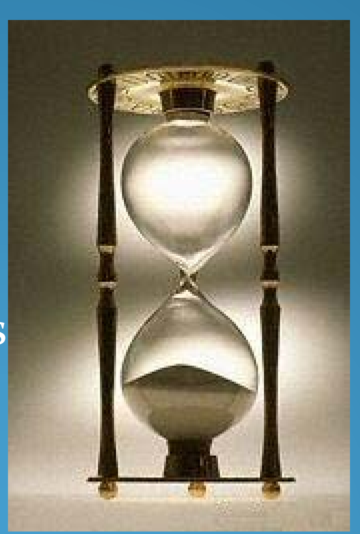
- Les unités dérivées sont nombreuses et viennent compléter les unités de base. Elles peuvent avoir des noms spéciaux (hertz, pascal, becquerel, ...) mais peuvent toujours être exprimées à partir des unités de base. Il existe aussi des **unités dérivées sans dimension**.
- Il est aussi à noter que ces unités sont reliées entre elles pour former un système cohérent.
- Enfin, chaque grandeur peut avoir à couvrir une vaste étendue de valeurs. Pour éviter d'avoir à utiliser des facteurs multiplicatifs ou des valeurs avec un grand nombre de zéros, on a recourt à des préfixes. Ces derniers vont permettre de couvrir une gamme allant de 10^{24} à 10^{-24} fois l'unité

1 Mesurer des masses et des poids

Unités: le kilogramme, le gramme, le centigramme, le milligramme.

2/ Mesurer une durée

Unités: heure h, minute min, secondes





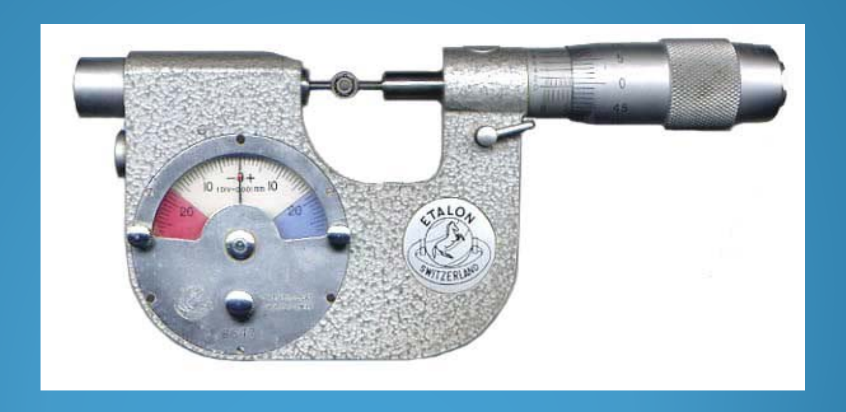
3/ Mesurer une distance.

Unités: le mètre m, le centimètre cm, le millimètre mm, le kilomètre km ...





Un micromètre au millième de millimètre: (une division = 0,001 mm)





3/ Mesurer une température
Unité: le degré Celsius °C.



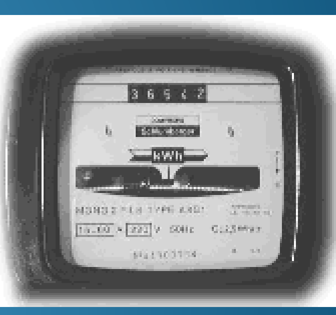
4/ Electricité

Grandeurs mesurées: Intensité en ampère (A), tension en volt (V), puissance en watt (W) énergie en watt-heure ou kilowatt-heure (kWh)



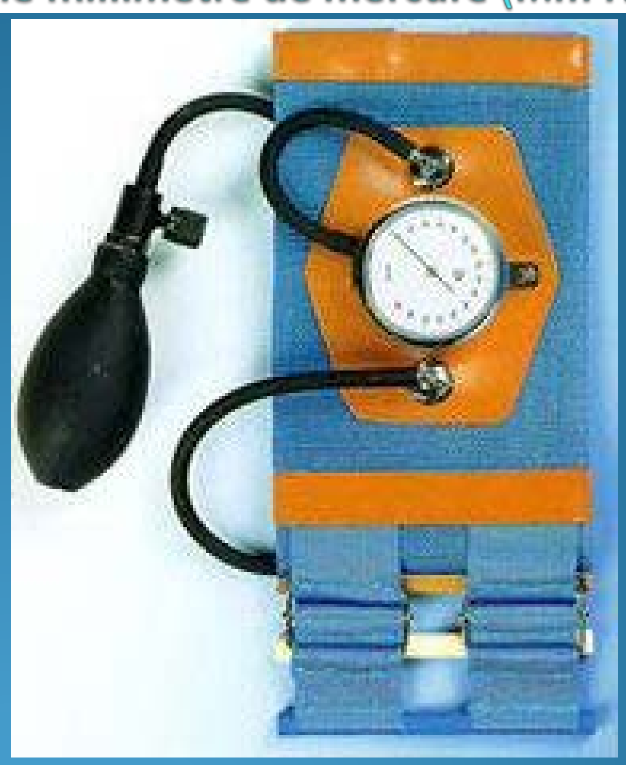






8/ Mesurer une pression
Unités: le bar, le pascal (Pa), le kg/cm3 et le millimètre de mercure (mm Hg)





Masse et grandeurs apparentées

• La masse : (kg)	le kilogramme
• la masse volumique : ρ	$kg.m^{-3}$
• le volume : *V*	m^3
• la force : *F*	newton (N)
• le couple : *M*	N.m
• la pression : *p*	pascal (Pa)
• la viscosité dynamique : η	Pa.s
• la viscosité cinématique : υ	$m^2.s^{-2}$
• la pression acoustique : *p*	pascal (Pa)
• le volume dynamique : *v*	m^3
• le débit massique : *qm*	$kg.s^{-1}$
• le débit volumique : *qv*	$m3.s^{-1}$
• la vitesse de l'écoulement d'air : *V*	$m.s^{-1}$

- L'intensité de courant : l'ampère (A)
- la différence de potentiel, *U* : volt (V = W/A)
- la capacité électrique, *C* : farad (F = C/V)
- la résistance électrique, *R* : ohm (Ω = V/A)
- l'inductance, *L* : henri (H = Wb/A)
- la quantité électrique, *Q* : coulomb (C = A.s)
- la puissance, *P* : watt (W = J/s)
- l'énergie, *W* : joule (J = N.m)
- l'induction magnétique, *B* : tesla (T = Wb/m2)
- le champ électrique, *E* : volt par mètre (V/m)
- le champ magnétique, *H* : ampère par mètre (A/m)
- la conductance électrique, *G* : siemens (S = A/V)
- l'affaiblissement, η : décibel (dB)

Radiométrie - Photométrie

Photométrie

- L'intensité lumineuse : la candela (cd)(m)
- le flux lumineux : Φ lumen (lm)
- l'éclairement lumineux : E lux (lx)
- la luminance lumineuse : L $cd.m^{-2}$

Radiométrie des détecteurs

- la sensibilité spectrale : $S(\lambda)$ $A.W^{-1}$

Radiométrie des sources

- le flux énergique : Φ_e watt (W)
- la luminance énergétique : L_e $W.m^{-2}.sr^{-1}$
- l'éclairement énergétique : E_e $W.m^{-2}$
- la puissance de sources laser : P watt (W)
- l'énergie de sources laser : Q joule (J)

Fibronique

- le flux énergétique : P — watt (W)
- la longueur d'onde : λ — mètre (m)
- le temps de propagation : t — seconde(s)
- la longueur de fibre mètre — (m)
- le facteur d'affaiblissement linéique — $dB.m^{-1}$
- la réflectance — dB
- la bande passante de détecteur (ou de fibre) — hertz (Hz) (ou $Hz.m^{-1}$)

- **Postulat I**

La connaissance de l'état d'un système quantique est *complètement* contenue, à l'instant t, dans un vecteur normalisable de l'espace des états . Il est habituellement noté sous la forme d'un ket .

- **Postulat II**

À toute propriété **observable**, par exemple la position, l'énergie ou le spin, correspond un opérateur hermitien linéaire agissant sur les vecteurs d'un espace de Hilbert . Cet opérateur est nommé observable.

Les opérateurs associés aux propriétés observables sont définis par des règles de construction qui reposent sur un principe de correspondance[1] :

L'opérateur de position

$$\hat{\mathrm{Q}} = \mathbf{r}$$

L'opérateur d'énergie potentielle classique ou électromagnétique

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = V_{cl}(\mathbf{r})$$

L'opérateur de quantité de mouvement , où désigne le gradient des coordonnées

$$\hat{\mathrm{P}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla$$

L'opérateur de moment angulaire

$$\hat{\mathrm{L}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathrm{Q}} \times \hat{\mathrm{P}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla$$

L'opérateur d'énergie cinétique

$$\hat{K}(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{P}}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

L'opérateur d'énergie totale, appelé hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = \hat{K}(\mathbf{r}) + V_{cl}(\mathbf{r})$$

L'opérateur action du système, appelé lagrangien

$$\hat{L} = \hat{K} - \hat{V}$$

Postulat III

Mesure : valeurs possibles d'une observable

La mesure d'une grandeur physique représentée par l'observable **A** ne peut fournir que l'une des valeurs propres de A.

Les vecteurs propres et les valeurs propres de cet opérateur ont une signification spéciale : les valeurs propres sont les valeurs pouvant résulter d'une mesure idéale de cette propriété, les vecteurs propres étant l'état quantique du système immédiatement après la mesure et résultant de cette mesure (voir postulat V : réduction du paquet d'onde). En utilisant la notation bra-ket, ce postulat peut s'écrire ainsi :

$$\hat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle$$

où $\hat{A}$, $|\alpha_n\rangle$ et a_n désignent, respectivement, l'observable, le vecteur propre et la valeur propre correspondante.

- Les états propres de tout observable $\hat{A}$ sont complets et forment une base orthonormée dans l'espace de Hilbert.

  Cela signifie que tout vecteur $|\psi(t)\rangle$ peut se décomposer de manière unique sur la base de ces vecteurs propres ($|\phi_i\rangle$):

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + ... + c_n|\phi_n\rangle$$

4ème postulat (cas d'un spectre discret non-dégénéré) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\Psi(t)>$ *normé,* la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre *non-dégénérée* a_n de l'observable A correspondante est :

$$P(a_n) = |<u_n|\Psi>|^2$$ où $<u_n|$ est le vecteur propre normé de A associé à la valeur propre a_n.

4ème *Postulat (cas d'un spectre discret) :* Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\Psi>$ *normé,* la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre a_n de l'observable A correspondante vaut :

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{gn} \langle u_n^i | \psi \rangle$$

où gn est le degré de dégénérescence de a_n et $|u_n^i>$ ($i = 1, 2, ..., gn$) un système orthonormé de vecteurs formant une base dans le sous-espace propre $\mathcal{E}_n$ associé à la valeur propre a_n de A.

4ème Postulat (cas d'un spectre continu et non-dégénéré discret) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\Psi>$ *normé,* la probabilité d$P(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ vaut :

$$dP(\alpha) = |<v_n|\Psi>|^2 \, d\alpha$$

où $|u_n>$ est le vecteur propre correspondant à la valeur propre α de l'observable A associé à A .

Postulat V

Si la mesure de la grandeur physique A sur le système dans l'état $|\Psi>$ donne le résultat a_n, l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée, $\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$, de $|\Psi>$ sur le sous – espace propre associé à a_n.

Postulat VI

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\Psi(t)>$ est régie par l'équation de Schrödinger :
où H(t) est l'observable associée à l'énergie totale du système.

Moment cinétique

Nous avons choisi de présenter cet important problème par une technique d'opérateurs plutôt qu'en résolvant les équations différentielles auxquelles conduit la recherche des fonctions propres et des valeurs des opérateurs associés.

Recherche d'un ensemble d'opérateurs qui commutent

En mécanique classique le moment cinétique s'écrit:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{P}$$

En mécanique quantique, on considére :

$\hat{L}$ *le vecteur - opérateur moment cinétique*

$\hat{L} = (\hat{L}x, \hat{L}y, \hat{L}z)$ vecteur à trois composantes.

Les opérateurs se construisent suivant le principe de correspondance.

Chacune des composantes $\mathscr{L}_x$, $\mathscr{L}_y$, $\mathscr{L}_z$ est une grandeur physique mesurable

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

On peut vérifier facilement que les trois opérateurs obéissent aux relations de commutation:

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\,\hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\,\hat{L}_x \qquad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar\,\hat{L}_y$$

Ce qui signifie qu'il n'existe pas de base diagonalisant simultanément deux de ces opérateurs et a fortiori les trois à la fois

Conséquences

- Si une base diagonalise Lz, alors elle ne diagonalise ni Ly ni Lx. C'est bien sûr décevant.
- Il faut se contenter de pouvoir prédire à coup sûr et au mieux le résultat de mesure d'une seule des composantes du moment cinétique.
- Cela signifie en particulier qu'on ne peut en aucun cas prévoir à coup sûr le vecteur moment cinétique.

Solution

- En fait la situation est moins désespérée qu'il car il se trouve que si les opérateurs Lx, Ly et Lz ne commutent pas entre eux, l'opérateur carré du moment cinétique commute avec chacun d'eux.

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = 0 \quad , \qquad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] = 0 \quad et \quad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] = 0$$

Cela se vérifie facilement en tenant compte de la distributivité:

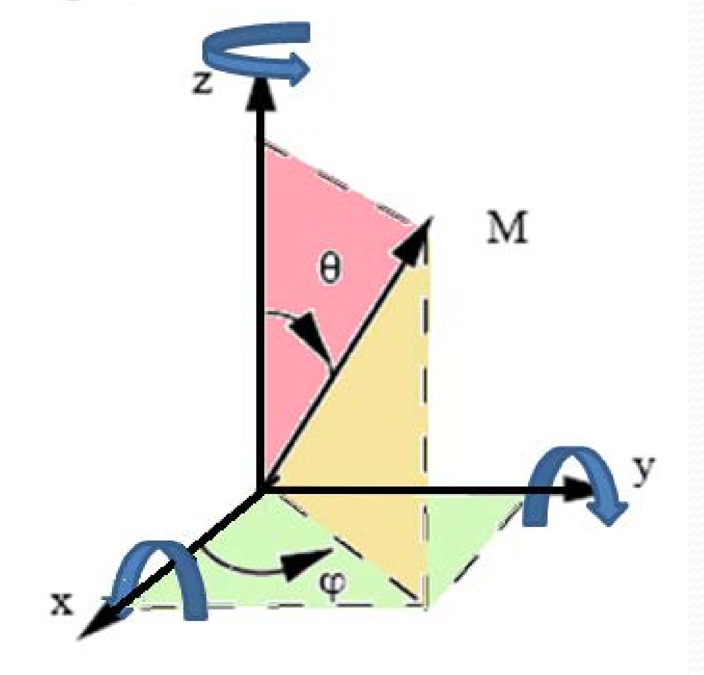
$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_y^2, \hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_z^2, \hat{L}_x\right]$$

Il existe donc une base qui diagonalise simultanément $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{L}}_z$ mais qui ne diagonalise a priori ni $\hat{\mathbf{L}}_y$ ni $\hat{\mathbf{L}}_x$.

Il existe une seconde base qui diagonalise $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{L}}_x$ et une troisième base qui diagonalise $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{L}}_y$.

Pour des raisons de commodité qui tiennent à la forme particulièrement simple de $\hat{\mathbf{L}}_z$ en coordonnées sphériques, nous choisissons de travailler dans la base qui diagonalise $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{L}}_z$.

Expressions des opérateurs en coordonnées sphériques



En effectuant le changement de variable:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$
$$z = r \cos\theta$$

on trouve:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\mathrm{tg}\,\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\mathrm{tg}\,\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\mathrm{tg}\,\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

Expressions qui ne dependent que des variables θ ετ φ

Position du problème

Nous sommes à la recherche des fonctions propres communes à $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{L}}_z$ et des valeurs propres correspondantes, c'est à dire des fonctions $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ telles que:

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta,\varphi) = a_\ell \; Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

et

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta,\varphi) = b_m \; Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

Dans ces expressions,

- b_m a la dimension d'un moment cinétique, c'est à dire de $\hbar$.
- a_ℓ a la dimension d'un carré de moment cinétique, c'est à dire de $\hbar^2$.

On peut écrire $b_m = m\hbar$ où a priori m est un réel quelconque;

Par ailleurs, puisque tout réel positif peut s'écrire de la façon unique

sous la forme $l\,(l+1)$

où l est un réel positif, on peut écrire $a_l = l(l+1)\hbar^2$

Le problème est donc de trouver les fonctions $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ et les nombres ℓ réels positifs et m réels tels que:

$$\hat{L}^2\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell\,(\ell+1)\,\hbar^2\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_z\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\,\hbar\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

Fonctions d'onde

Nous avons ignoré jusqu'à présent la variable r. Il est évident que puisque les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ ne dépendent que de θ et de φ, toute fonction du type:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \; Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

où R ne dépend que de la variable r est fonction propre de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$.

La condition de normation s'écrit:

$$\iiint \psi^*(r,\theta,\varphi)\,\psi(r,\theta,\varphi)\,d\tau = \int_0^\infty R^*(r)\,R(r)\;r^2\,dr \iint Y_\ell^{m*}(\theta,\varphi)\,Y_\ell^m(\theta,\varphi)\;\sin\theta\;d\theta\;d\varphi = 1$$

Afin de standardiser les $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$, on choisit de normaliser indépendamment la partie en r et les parties angulaires et d'écrire:

$$\int_0^\infty R^*(r)\, R(r)\, r^2\, dr = 1$$

$$\iint Y_\ell^{m^*}(\theta,\varphi)\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)\ \sin\theta\ d\theta\ d\varphi = 1$$

Dans le sous-espace restreint aux variables θ et φ, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ forment un ensemble complet d'opérateurs qui commutent. Les fonctions propres communes $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ forment une base.

Les conditions d'orthogonalité et de normalisation se rassemblent sous:

$$\left\langle Y_\ell^m(\theta,\varphi) \,\middle|\, Y_{\ell'}^{m'}(\theta,\varphi) \right\rangle = \int Y_\ell^{m^*}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell'}^{m'}(\theta,\varphi)\ \sin\theta\ d\theta\ d\varphi = \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{mm'}$$

valeurs propres de $\hat{L}_z$

L'équation aux valeurs propres de $\widehat{\mathbf{L}}_z$ s'écrit simplement:

$$\widehat{\mathbf{L}}_z\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_\ell^m(\theta,\varphi) = m\,\hbar\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

dont la solution est :

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) = f_\ell^m(\theta)\; e^{\,im\varphi}$$

Puisque cette fonction doit être périodique en φ et de période 2π,

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) = Y_\ell^m(\theta,\, \varphi+2\pi)$$

Ce qui impose $e^{\,i\,m\,2\pi} = 1$ et donc: $\boxed{m = \text{entier}}$

La composante $\mathscr{L}_z$ du moment cinétique ne peut prendre comme valeur que $m\hbar$ où m est un nombre entier positif, négatif ou nul.

Il s'agit tout simplement de la condition de quantification de Bohr.

valeurs propres de $\hat{L}^2$

Opérateurs $\hat{L}+$ et $\hat{L}-$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\,\hat{L}_y \qquad \text{et} \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\,\hat{L}_y$$

Puisque $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$ représentant des grandeurs physiques mesurables sont hermitiens ($(\hat{L}_x)^+ = \hat{L}_x$), $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ ne le sont pas.

Ces opérateurs sont cependant adjoints l'un de l'autre:

$$(\hat{L}_+)^+ = \hat{L}_- \quad \text{et} \quad (\hat{L}_-)^+ = \hat{L}_+$$

Aussi, il s'ensuit que si ϕ et φ sont deux fonctions de $\mathcal{E}$:

$$<\hat{L}_+\phi \mid \varphi> = <\phi \mid \hat{L}_-\varphi> \quad \text{et} \quad <\hat{L}_-\phi \mid \varphi> = <\phi \mid \hat{L}_+\varphi>$$

$\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ ne correspondent pas à des grandeurs physiques et sont de simples intermédiaires de calcul.

Relations de commutation

Les opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ satisfont à un certain nombre de relations de commutation:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_+] = 0 \qquad [\hat{L}^2, \hat{L}_-] = 0$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\, \hat{L}_+ \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\, \hat{L}_-$$

On note aussi que:

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{2}\left[\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+\right] + \hat{L}_z^2$$

Propriété fondamentale I

Si $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ est fonction propre de $\hat{L}^2$ pour la valeur propre $\ell\,(\ell+1)\,\hbar^2$ alors les fonctions $\hat{L}_+\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ et $\hat{L}_-\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ sont fonctions propres de $\hat{L}^2$ avec la même valeur propre.

En effet vu les relations de commutation il vient:

$$\hat{L}^2\, \hat{L}_+\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \hat{L}_+\, \hat{L}^2\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \hat{L}_+\, \ell\,(\ell+1)\,\hbar^2\, Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \ell\,(\ell+1)\,\hbar^2\, \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

Soit:

$$\boxed{\hat{L}^2\,[\,\hat{L}_+\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)\,] = \ell\,(\ell+1)\,\hbar^2\,[\,\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)\,]}$$

Propriété fondamentale II

Si $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ est fonction propre de $\hat{L}_z$ pour la valeur propre m $\hbar$ alors les fonctions $\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ et $\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ sont fonctions propres de $\hat{L}_z$ pour les valeurs propres respectives (m+1)$\hbar$ et (m-1) $\hbar$.

Au vu des relations de commutation $\left[\hat{L}_z , \hat{L}_+\right] = \hbar \hat{L}_+$:

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \hat{L}_+ \hat{L}_z Y_\ell^m(\theta,\varphi) + \hbar \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) = (m+1)\hbar \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

$$\boxed{\hat{L}_z [\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)] = (m+1)\hbar [\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)]}$$

De même en utilisant la relation de commutation $\left[\hat{L}_z , \hat{L}_-\right] = -\hbar \hat{L}_-$

$$\boxed{\hat{L}_z [\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi)] = (m-1)\hbar [\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi)]}$$

Résultat de l'application de L_+ et L_-

Considérons une fonction $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ fonction propre de $\hat{L}_z$ et $\hat{L}^2$ pour les valeurs propres $m\hbar$ et $\ell(\ell+1)\hbar^2$

Vu les propriétés de $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$, $\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ est fonction propre de $\hat{L}_z$ et $\hat{L}^2$ pour les valeurs propres $(m+1)\hbar$ et $\ell(\ell+1)\hbar^2$.

$\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ s'identifie, à une constante près, à $Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi)$:

$$\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) = C_m^+ \; Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi)$$

De même $\hat{L}_- Y_l^m(\theta,\varphi)$ est fonction propre de $\hat{L}_z$ et $\hat{L}^2$ pour les valeurs propres $(m-1)\hbar$ et $\ell(\ell+1)\hbar^2$.

$\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ s'identifie, à une constante près, à $Y_\ell^{m-1}(\theta,\varphi)$:

$$\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi) = C_m^- \; Y_\ell^{m-1}(\theta,\varphi)$$

Les conditions de normalisation de $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ et $Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi)$ conduisent à:

$$\left\langle \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) \middle| \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) \right\rangle = |C_m^+|^2 \left\langle Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi) \middle| Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi) \right\rangle$$

$\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sont adjoints:

$$|C_m^+|^2 = \left\langle Y_\ell^m(\theta,\varphi) \middle| \hat{L}_- \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) \right\rangle$$

De même:

$$|C_m^-|^2 = \left\langle Y_\ell^m(\theta,\varphi) \middle| \hat{L}_+ \hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi) \right\rangle$$

Calculons $\hat{L}_- \hat{L}_+$:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \left(\ell\,(\ell+1) - m^2 - m \right) \hbar^2\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

$$|c_m^+|^2 = \left\langle Y_\ell^m(\theta,\varphi) \right| \hat{L}_- \hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) \rangle = \left(\ell\,(\ell+1) - m^2 - m \right) \hbar^2 \left\langle Y_\ell^m(\theta,\varphi) \middle| Y_\ell^m(\theta,\varphi) \right\rangle$$

Soit finalement à un facteur de phase près:

$$\hat{L}_+ Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\ell\,(\ell+1) - m\,(m+1)}\ \hbar\ Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi)$$

de même:

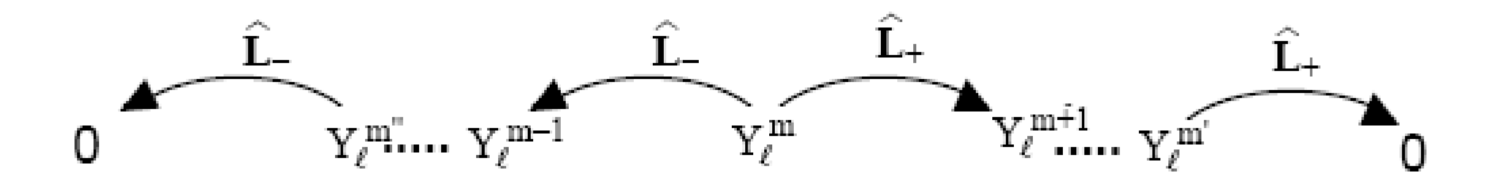
$$\hat{L}_- Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\ell\,(\ell+1) - m\,(m-1)}\ \hbar\ Y_\ell^{m-1}(\theta,\varphi)$$

Détermination des valeurs propres de $\hat{L}^2$

partant de $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$, on engendre:

à l'aide de $\hat{L}_+$ une suite de $Y_\ell^{m+1}(\theta,\varphi)$, $Y_\ell^{m+2}(\theta,\varphi)$, etc..

à l'aide de $\hat{L}_-$ une suite de $Y_\ell^{m-1}(\theta,\varphi)$, $Y_\ell^{m-2}(\theta,\varphi)$, etc...



$\hat{L}_+$ engendre une nouvelle fonction propre commune à $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ pour la même valeur propre de $\hat{L}^2$ mais pour une valeur propre incrémentée de $\hbar$ pour $\hat{L}_z$.

A cette génération de $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$, il y a toutefois une limite.

Elle est imposée par le fait que le carré du moment cinétique est nécessairement supérieur au carré d'une de ses composantes. Cela signifie que ℓ étant donné:

$$|m| \le \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

Il suffit que pour ce m':

$$\left|C_{+}^{m'}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1) - m'(m'+1)} = 0$$

Ce qui est réalisable pour: $m' = \ell$

La valeur maximale que peut prendre m est la valeur entière $+\ell$

Le même raisonnement peut être repris avec $\hat{L}_{-}$.

Il suffit que:

$$\left|C_{-}^{m''}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1) - m''(m''-1)} = 0$$

Ce qui est réalisable pour: $m'' = -\ell$

la valeur minimale que peut prendre m est la valeur entière $m = -\ell$

l et m sont des entiers, avec: $-\ell \leq m \leq \ell$

Le carré du moment cinétique ne peut prendre que les valeurs $\ell(\ell+1)\hbar^2$ *où l est un entier positif ou nul.*

Représentation de $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$

Les opérateurs $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ forment un ensemble complet d'opérateurs qui commutent : ECOC

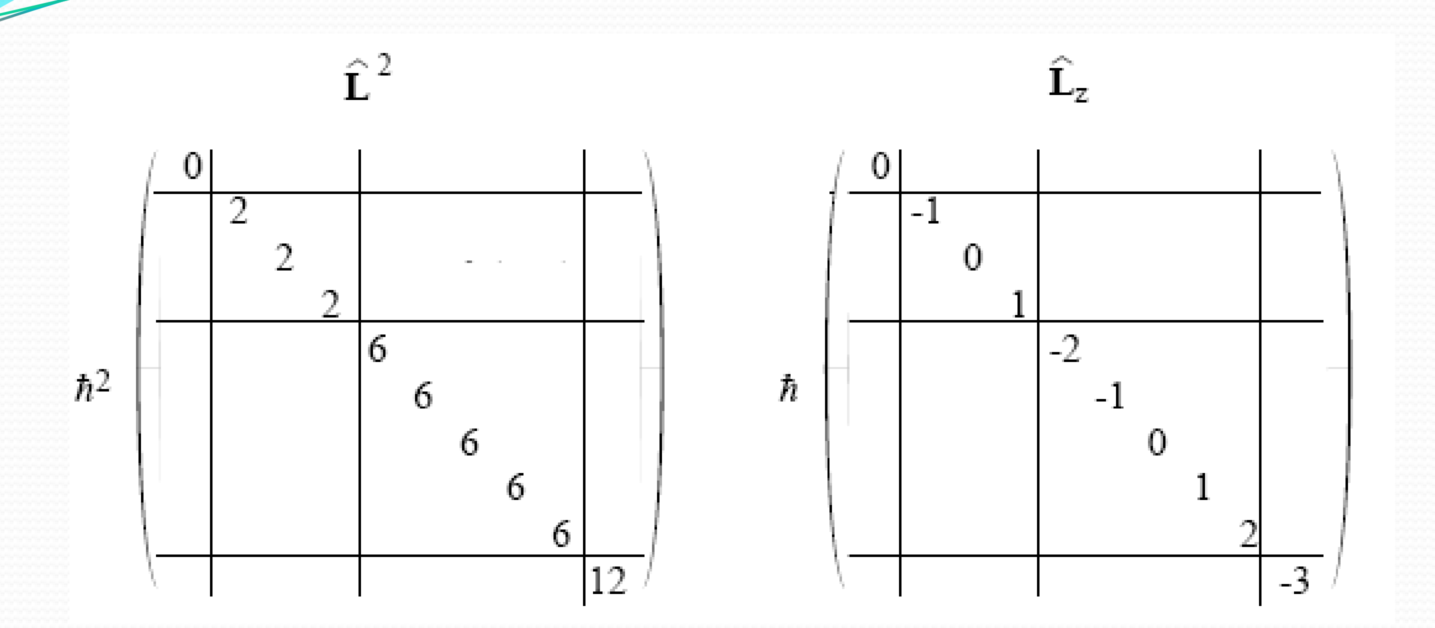
Il existe une base qui diagonalise simultanément $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$. Cette base est l'ensemble des fonctions $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ appelées harmoniques sphériques.

ℓ peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles.

m ne peut prendre que les valeurs comprises entre $-\ell$ et $+\ell$.

Pour une valeur de ℓ, il y a $2\ell+1$ valeurs de m.

Les $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ découpent l'espace des fonctions de θ et de φ en sous espaces propres $\mathcal{E}(\ell)$ de $\widehat{\mathbf{L}}^2$. Chaque sous espace propre $\mathcal{E}(\ell)$ correspond à une valeur de ℓ. Il est donc $2\ell+1$ fois dégénéré.



Et une fonction quelconque de θ et de φ peut s'écrire:

$$g(\theta,\varphi) = \sum_{\ell=0}^{\ell=\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} c_\ell^m \, Y_\ell^m \, (\theta,\varphi)$$

Où:

$$c_\ell^m = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_\ell^{m^*} (\theta,\varphi) \, g(\theta,\varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

Construction

Les harmoniques sphériques sont de la forme:

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) = f_\ell^m(\theta)\, e^{i m\varphi}$$

or :

$$\hat{L}_+ Y_\ell^\ell(\theta,\varphi) = \hat{L}_+\ f_\ell^\ell(\theta)\, e^{i\ell\varphi} = 0$$

où:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar\, e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{cotg}(\theta)\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

il s'ensuit:

$$\hbar\, e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{cotg}(\theta)\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] f_\ell^\ell(\theta)\, e^{i\ell\varphi} = 0$$

soit:

$$\left[\frac{\partial}{\partial\theta} - \ell\,\mathrm{cotg}(\theta)\right] f_\ell^\ell(\theta) = 0$$

et en tenant compte de:

$$\mathrm{cotg}(\theta)\ d\theta = \frac{d\ \sin\theta}{\sin\theta}$$

il vient: $$f_\ell^\ell(\theta) = \alpha_\ell \ (\sin\theta)^\ell$$

où la constante de normalisation se calcule et s'écrit:

$$\alpha_\ell = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ \ell!}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$$

Il est alors possible de générer les autres harmoniques sphériques correspondant au même ℓ en appliquant successivement $\hat{\mathbf{L}}_-$.

$$\hat{\mathbf{L}}_- = \hat{\mathbf{L}}_x - i\hat{\mathbf{L}}_y = \hbar \, e^{-i\varphi}\left[-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \,\mathrm{cotg}\,\theta \ \frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

Quelques Harmoniques Sphériques

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \; e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^0 = \mp\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \; \cos\theta \; e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \; e^{\pm 2i\varphi}$$

Représentation des harmoniques sphériques

Imaginons une particule décrite par la fonction d'onde

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

R(r), est relative à la distribution radiale de la probabilité de présence.

Les harmoniques sphériques sont relatives à la distribution angulaire des probabilités de présence de la particule.

Plus $\left|Y_\ell^m(\theta,\varphi)\right|^2$ est important, plus la probabilité de trouver la particule dans la direction (θ,φ) est importante.

Il est donc d'usage de représenter les harmoniques sphériques par des surfaces dont les points situés dans la direction (θ,φ) sont séparés de l'origine par la "distance" $\left|Y_\ell^m(\theta,\varphi)\right|^2$. Cette "distance" n'a rien à voir avec la partie radiale et n'est pas une distance

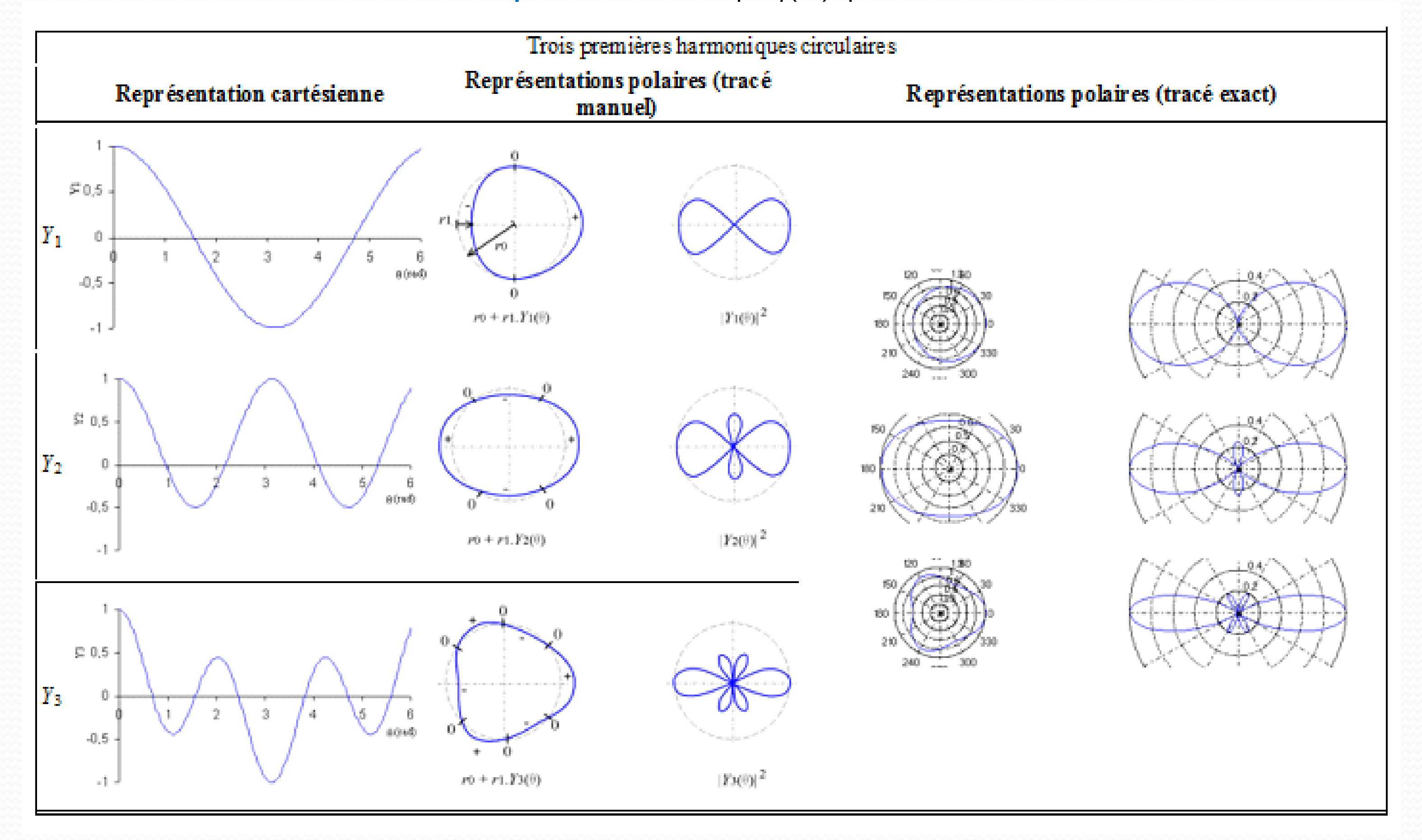
Représentations

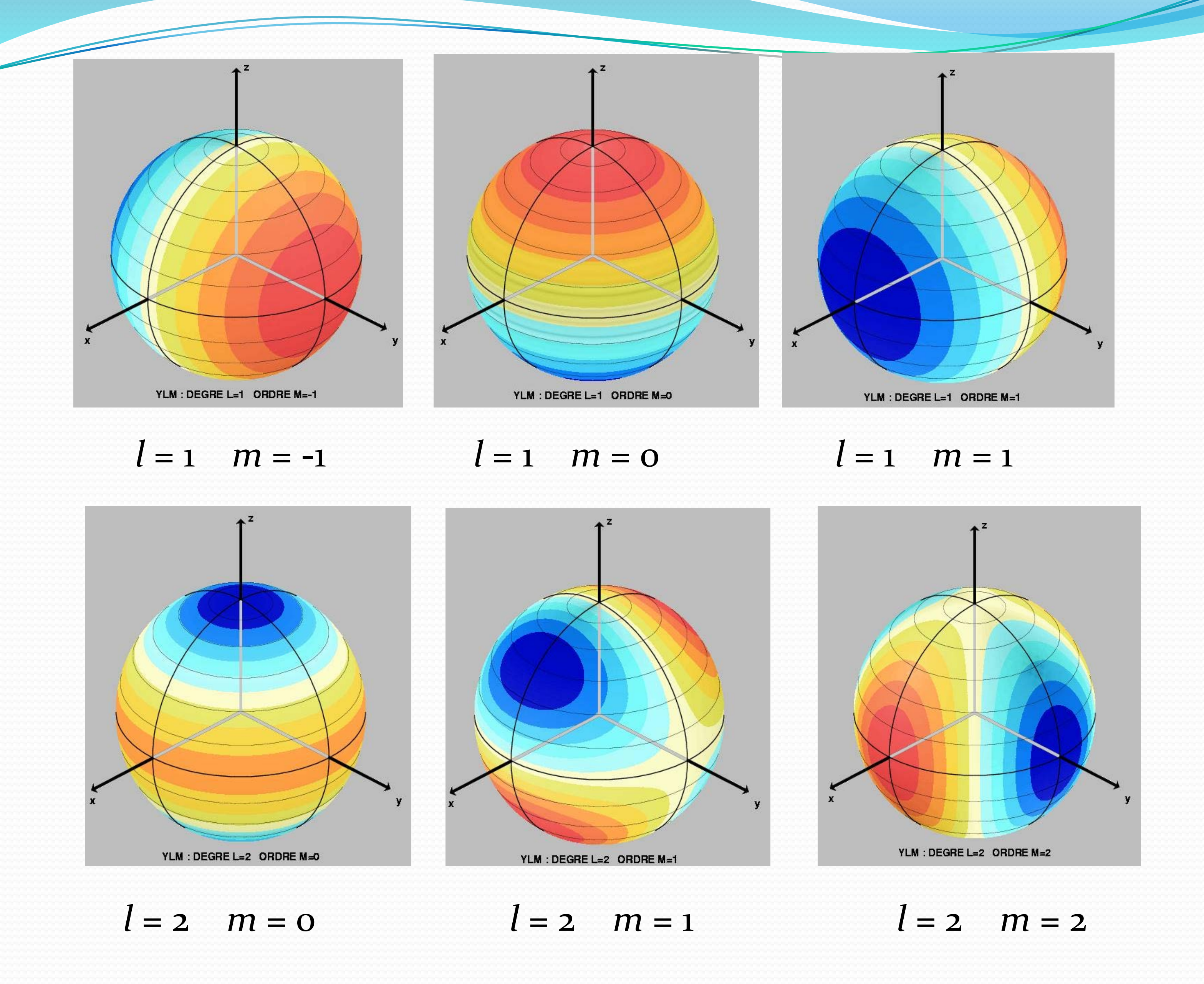
On peut représenter les harmoniques circulaires de trois manières :

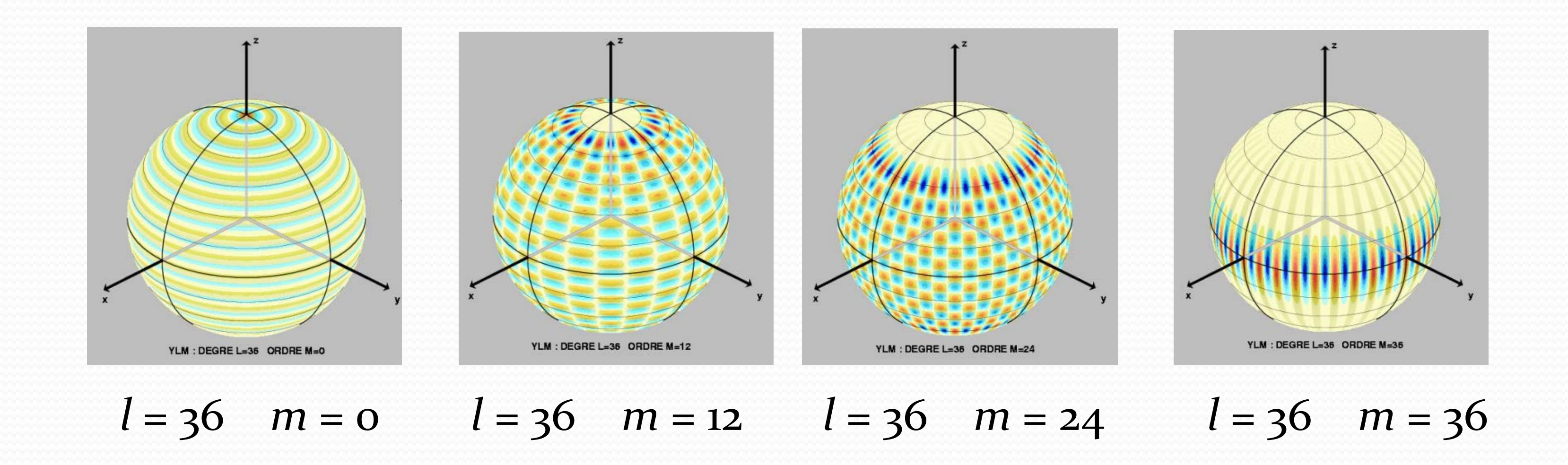
- en coordonnées cartésiennes : $y = Y_l(\theta)$;
- en coordonnées polaires : $r = r_0 + r_1.Y_l(\theta)$
- avec $r_1 < r_o$, utilisé par exemple pour un objet circulaire ;

la courbe coupe le cercle de centre O et de rayon r_o lorsque la fonction s'annule.

- en coordonnées polaires : $r = | Y_l(\theta) |^2$




YLM : DEGRE L=1 ORDRE M=-1
l = 1 m = -1
YLM : DEGRE L=1 ORDRE M=0
l = 1 m = 0
YLM : DEGRE L=1 ORDRE M=1
l = 1 m = 1
YLM : DEGRE L=2 ORDRE M=0
l = 2 m = 0
YLM : DEGRE L=2 ORDRE M=1
l = 2 m = 1
YLM : DEGRE L=2 ORDRE M=2
l = 2 m = 2

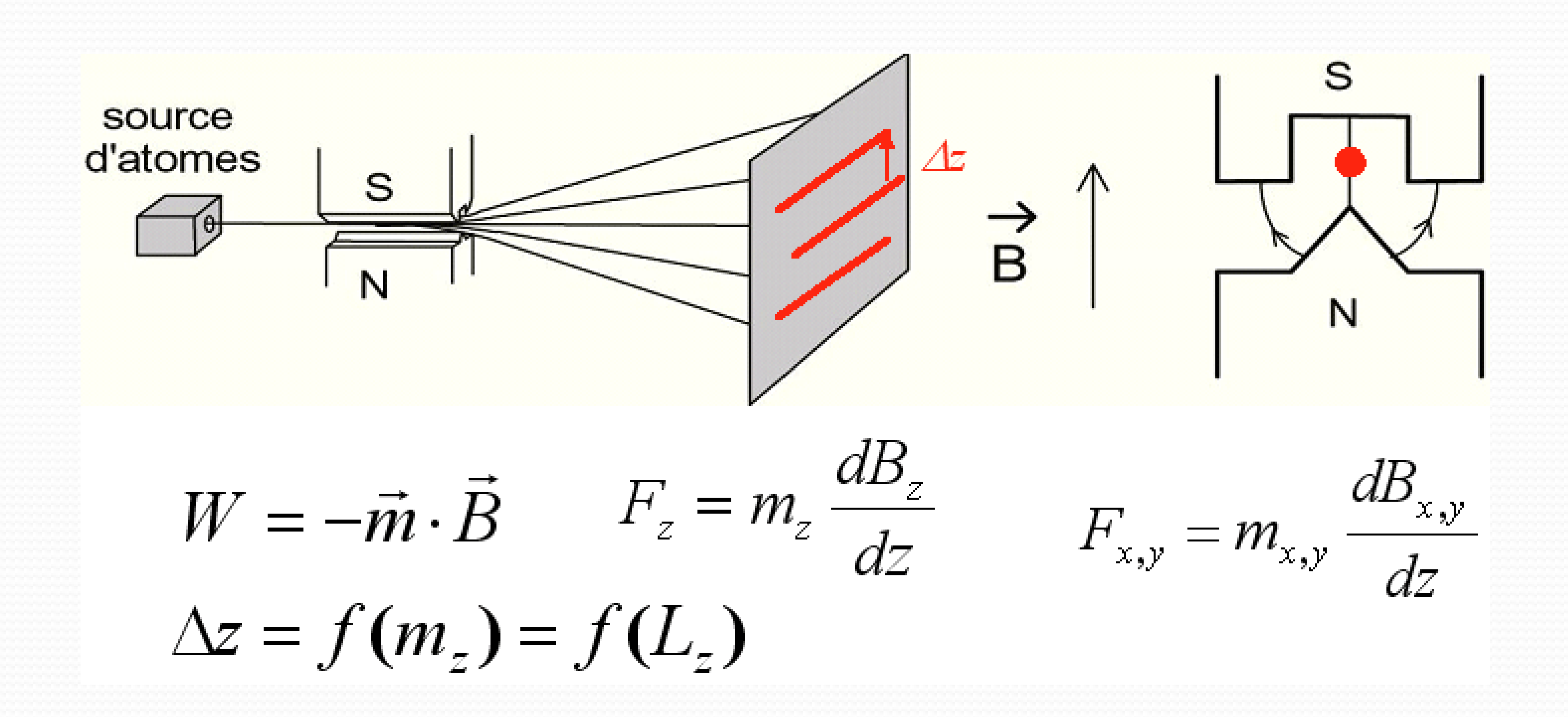


La figure ci-dessus montre les fonctions harmoniques sphériques de degré et d'ordre variables. Ce sont donc des surfaces qui enveloppent la sphère et qui présentent des ondulations de part et d'autre de zéro. en rouge les zones positives, en bleu les zones négatives, et en blanc les passages par zéro.

la règle est que la fonction harmonique sphérique passe autant de fois par zéro que ce que vaut son degré l. Parmi ces passages par zéro, m se font suivant une longitude (sur un grand cercle), et donc l-m suivant une latitude (sur un petit cercle).

Spin : Expérience de Stern et Gerlach

L'expérience a été réalisée à Francfort en 1922 par Otto Stern et Walther Gerlach. Stern. Le but de l'expérience était de montrer expérimentalement la quantification de la projection du moment orbital suivant un axe. Stern et Gerlach font passer un faisceau d'atomes d'argent (1) dans une région où il règne un champ magnétique à fort gradient vertical.



$$W = -\vec{m} \cdot \vec{B} \qquad F_z = m_z \frac{dB_z}{dz} \qquad F_{x,y} = m_{x,y} \frac{dB_{x,y}}{dz}$$

$$\Delta z = f(m_z) = f(L_z)$$

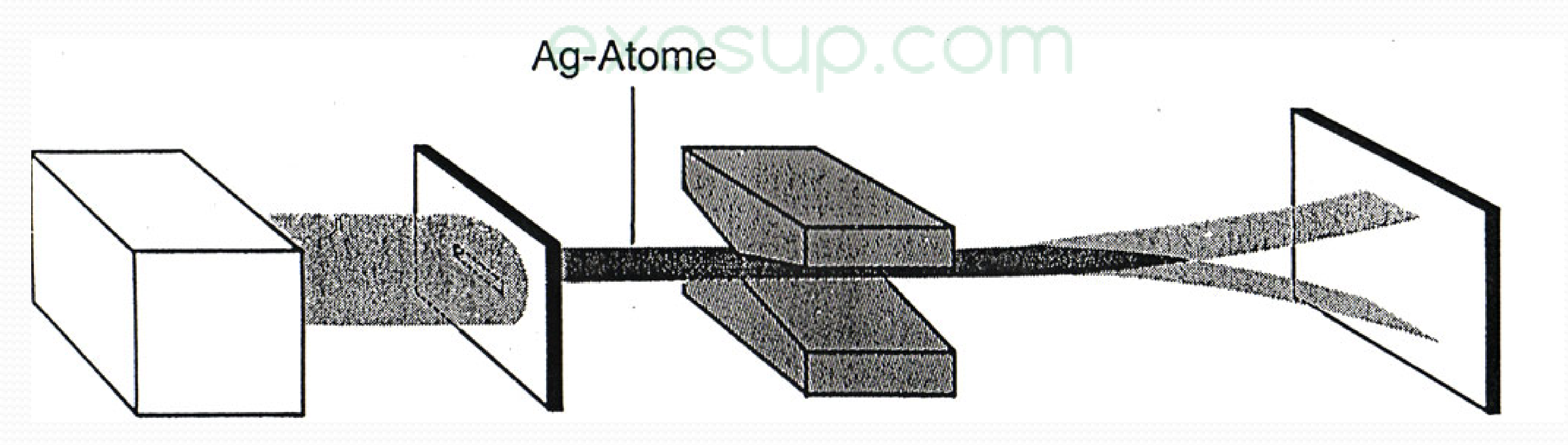
Les atomes d'argent possèdent a priori un moment magnétique proportionnel au moment orbital des électrons

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L}$$, et suivant l'axe *z* $$\mu_z = \frac{e}{2m}L_z$$

Du point de vue de la mécanique quantique la projection du moment orbital suivant une direction Oz est quantifiée selon la relation suivante

$$L_z = m\hbar \;,\;\; m = -l, -(l-1), \ldots\ldots, (l-1), l \;;\; l \in N$$

On s'attend à obtenir sur l'écran, des segments d'un nombre impair.
En fait, Stern et Gerlach constatent uniquement la présence de deux segments, symétriques par rapport à l'axe original du faisceau d'atomes.



Spin d'un électron

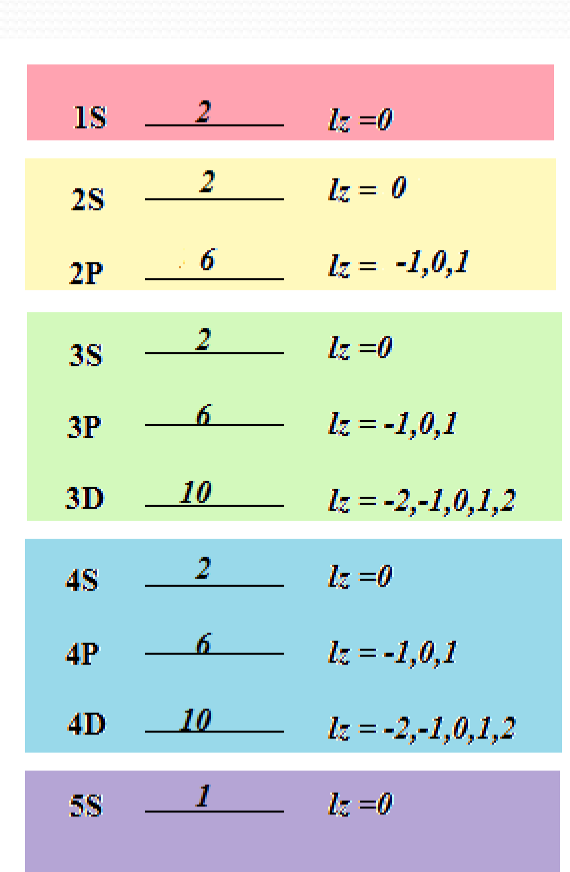
Uhlenbeck et Goudsmit font l'hypothèse en 1925 que l'électron est doté d'un moment angulaire propre appelé "spin" (de l'anglais "to spin" , tourner).

Le moment magnétique s'exprime alors selon la relation

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m}(\vec{L} + g\vec{\sigma})$$

et suivant l'axe *z*, $\vec{\mu}_z = \frac{e}{2m}(\vec{L}_z + g\vec{\sigma}_z)$

où *g* est le rapport gyromagnétique.
Les résultats expérimentaux s'expliquent ensuite en utilisant le fait qu'un état ne peut être occupé par plus de deux électrons de spin opposés.
Pour l'atome d'Argent qui possède 47 électrons, on obtient la structure électronique suivante:



Par ailleurs, une couche pleine a un moment cinétique orbital de tous ses électrons nul, et l'électron de l'état *5S* a aussi un moment cinétique orbital nul (l = 0), donc la seule contribution au moment magnétique est le spin des électrons. De plus chaque paire d'électrons occupant un état a un spin total nul.

Il ne reste plus que le spin de l'électron occupant l'état *5S*. Ce sont donc les deux états du spin qui correspondent aux deux segments observés au cours de l'expérience de Stern et Gerlach.

Fonction d'onde et état de spin

Postulat 1

L'état dynamique d'une particule est décrit par deux êtres mathématiques distincts:

i) une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ élément de l'espace $\mathscr{F}$.
ii) un état appelé état de spin $|\chi>$, élément de l'espace vectoriel des états de spin $\mathscr{F}^{\text{sp}}$.

La fonction d'onde totale s'écrit:

$$\psi_\chi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \otimes |\chi>$$

Elle appartient à un espace $\mathscr{F}^{\text{t}}$ produit direct des espaces $\mathscr{F}$ et $\mathscr{F}^{\text{sp}}$.

$$\mathscr{F}^{\text{t}} = \mathscr{F} \otimes \mathscr{F}^{\text{sp}}$$

Postulat 2

Aux variables orbitales (sont nommées ainsi celles qui possèdent un équivalent classique) sont associés les opérateurs orbitaux $\hat{\mathbf{A}}$ construits suivant la règle de correspondance.

Ces opérateur agissent uniquement sur les fonctions de $\mathscr{F}$ et donnent des fonctions de $\mathscr{F}$. Si $\phi(\mathbf{r})$ est élément de $\mathscr{F}$, alors $\Phi(\mathbf{r}) = \widehat{\mathbf{A}}\ \phi(\mathbf{r})$ est aussi élément de $\mathscr{F}$.

Aux variables de spin sont associés des opérateurs de spin $\widehat{\mathbf{B}}$ qui agissent exclusivement dans l'espace $\mathscr{F}^{sp}$. Si $|\chi>$ est élément de $\mathscr{F}^{sp}$ alors $|\zeta> = \widehat{\mathbf{B}}\,|\chi>$ est aussi élément de $\mathscr{F}^{sp}$.

En conséquence:

$$\widehat{\mathbf{A}}\ \psi_\chi(\mathbf{r}) = \widehat{\mathbf{A}}\psi(\mathbf{r}) \otimes |\chi>$$

$$\widehat{\mathbf{B}}\ \psi_\chi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \otimes \widehat{\mathbf{B}}\,|\chi>$$

Et:

$$\widehat{\mathbf{A}}\ \widehat{\mathbf{B}}\psi_\chi(\mathbf{r}) = \widehat{\mathbf{A}}\psi(\mathbf{r}) \otimes \widehat{\mathbf{B}}\,|\chi> = \widehat{\mathbf{B}}\ \widehat{\mathbf{A}}\psi_\chi(\mathbf{r})$$

Les opérateurs de spin commutent avec les opérateurs orbitaux.

Postulat 3

L'opérateur de spin **S** est dans $\mathcal{F}^{sp}$ un opérateur de type moment cinétique en ce sens qu'il obéit à toutes les règles de commutation des moments cinétiques.

$$\left[\hat{S}^2, \hat{S}_x\right] = 0 \qquad \left[\hat{S}^2, \hat{S}_y\right] = 0 \qquad \left[\hat{S}^2, \hat{S}_z\right] = 0$$

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hbar \hat{S}_z \qquad \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hbar \hat{S}_x \qquad \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hbar \hat{S}_y$$

En conséquence il existe une base qui diagonalise simultanément $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ telle que:

$$\hat{S}^2 |s\, m_s> = s(s+1)\hbar^2 |s\, m_s>$$

$$\hat{S}_z |s\, m_s> = m_s \hbar |s\, m_s>$$

Les états de spin $|s\, m_s>$ de l'espace $\mathcal{F}^{sp}$ viennent se substituer aux fonctions $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ de l'espace $\mathcal{F}$. Ils forment la base qui définit $\mathcal{F}^{sp}$.

Les valeurs propres de spin.

A ce stade nous n'avons aucune indication sur m_s et rien ne dit que m_s est entier. Rappelez-vous, lors de l'étude du moment cinétique, nous avions conclu que m était entier sur des considérations de rotation: $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ devait être égal à $Y_\ell^m(\theta, \varphi+2\pi)$.

Les opérateurs de spin n'ont pas d'équivalents classiques, ils ne font pas apparaître d'angles θ ou φ.

Pour résoudre ce problème, on introduit les opérateurs:

$$\widehat{\mathbf{S}}_+ = \widehat{\mathbf{S}}_x + i\,\widehat{\mathbf{S}}_y \quad \text{et} \quad \widehat{\mathbf{S}}_- = \widehat{\mathbf{S}}_x - i\,\widehat{\mathbf{S}}_y$$

Dont les propriétés sont identiques à celles de $\widehat{\mathbf{L}}_+$ et $\widehat{\mathbf{L}}_-$. Cela provient du fait que les opérateurs de spin obéissent aux mêmes relations que les opérateurs de moment cinétique.

Il s'ensuit que $\widehat{\mathbf{S}}_+$ et $\widehat{\mathbf{S}}_-$ appliqués à $|\, s\ m_s\rangle$ donnent:

$$|\,s, m_s-1\rangle \xleftarrow{\;\widehat{\mathbf{S}}_-\;} |\,s, m_s\rangle \xrightarrow{\;\widehat{\mathbf{S}}_+\;} |\,s, m_s+1\rangle$$

Et plus précisément.

$$\hat{S}_+ \,|s,\ m_s> \ = \sqrt{s\,(s+1) - m_s\,(m_s+1)}\ \hbar\ |s,\ m_s+1>$$

$$\hat{S}_- \,|s,\ m_s> \ = \sqrt{s\,(s+1) - m_s\,(m_s-1)}\ \hbar\ |s,\ m_s-1>$$

Afin que la valeur absolue de la composante de spin suivant 0z ne soit jamais supérieure à sa norme m_s et s doivent satisfaire à la relation:

$$|m_s| \leq \sqrt{s\,(s+1)}$$

Afin que la valeur absolue de la composante de spin suivant 0z ne soit jamais supérieure à sa norme m_s et s doivent satisfaire à la relation:

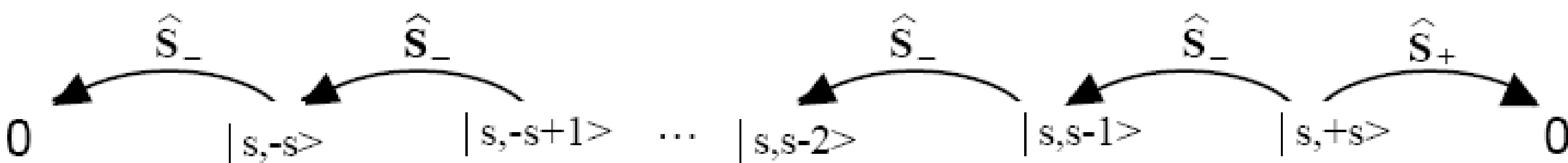
$$|m_s| \leq \sqrt{s\,(s+1)}$$

Aussi, il existe une valeur maximale m'_s pour laquelle $\hat{S}_+\,|s,\ m'_s> = 0$ et une valeur m''_s minimale pour laquelle $\hat{S}_-\,|s,\ m''_s> = 0$.

Ces impératifs impliquent:

$$s\,(s+1) - m'_s\,(m'_s+1) = 0 \quad \Rightarrow \quad m'_s = s$$

$$s\,(s+1) - m''_s\,(m''_s-1) = 0 \quad \Rightarrow \quad m''_s = -s$$



On peut alors tracer le schéma ci-dessus qui montre que partant de $m'_s = +s$ on

atteint $m''_s = -s$ en appliquant une succession de $\hat{S}_-$ qui ont chacun pour effet de faire décroître m_s d'une unité.

Il s'ensuit que la différence entre 2 valeurs m_s quelconques est un entier et que en particulier $m'_s - m''_s = 2s$ est aussi un entier.

Nous arrivons à la conclusion que s dont on ne savait rien jusqu'ici est entier ou demi entier.

Les valeurs de s possibles sont entières et demi-entières

Si s est entier le nombre de valeurs ($2s+1$) que peut prendre m_s est impair. Si s est un demi entier, le nombre de valeurs que peut prendre m_s est pair.

Puisque le nombre de taches est égal au nombre de valeurs que peut prendre m_s , un nombre pair de taches devient possible.

le spin de l'électron

Postulat 4

Le nombre quantique s associé à l'électron s= 1/2.

m_s peut prendre les valeurs $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$

L'espace $\mathscr{F}^{sp}$ est un espace à deux dimensions.

La base $\left\{ \left| s=\frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \right> , \left| s=\frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \right> \right\}$ diagonalise simultanément $\widehat{\mathbf{S}}^2$ et $\widehat{\mathbf{S}}_z$.

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \widehat{\mathbf{S}}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Dans cette base, les matrices $\widehat{\mathbf{S}}_x$ et $\widehat{\mathbf{S}}_y$ ne sont bien sûr pas diagonales.

Facteur de Landé

Si nous venons de rendre compte du fait que le nombre de taches de l'expérience de Stern et Gerlach pouvait être pair, nous n'avons pas encore rendu compte de leur espacement qui s'est avéré être différent de Δz_{th}.

Nous avons vu en effet que l'espacement mesuré est $\Delta z = g\Delta z_{th}$ où g est un rationnel simple compris entre 1 et 2.(§ I-4).

Tout se passe comme si le rapport entre le moment cinétique et le moment magnétique n'était pas $\frac{-|e|}{2\,m_e}$ mais en différait par le facteur g.

Pour comprendre les résultats expérimentaux, il faut admettre que:

Au moment cinétique orbital **L** est associé un moment magnétique orbital ***M*** lié à **L** par la relation:

$$\frac{\boldsymbol{M}}{\mathbf{L}} = \frac{-|e|}{2\,m_e}$$

Au spin **S** est associé un moment magnétique de spin $\boldsymbol{M}_s$ lié à **S** par la relation:

$$\frac{\boldsymbol{M}_s}{\mathbf{S}} = 2 \; \frac{-|e|}{2\, m_e}$$

Le rapport gyromagnétique de spin est double du rapport gyromagnétique orbital. Le facteur 2 (exactement 2.003) est appelé facteur de Landé du spin de l'électron.

Moment magnétique de l'atome

Un atome contient un grand nombre d'électrons apportant chacun leur moment cinétique orbital et leur spin.

Dans une couche pleine, les moments cinétiques orbitaux d'une part et les moments magnétiques de spin d'autre part se compensent deux à deux.

Dans le cas général, la résultante des moments orbitaux et des spins des électrons est appelée "spin" de l'atome et est notée **J**.

Le moment magnétique total de l'atome $\boldsymbol{M}$ est lié à **J** par la relation:

$$\boldsymbol{M} = g_J \; \frac{-|e|}{2\, m_e} \; \mathbf{J} = \gamma \; \mathbf{J}.$$

Où g_J est compris entre 1 et 2, c'est à dire entre le facteur de Landé orbital (1) et la facteur de Landé du spin de l'électron (2).

L'atome d'argent présente un moment cinétique orbital nul et un spin 1/2. Son facteur de Landé est 2, ce que met en évidence l'expérience de Stern et Gerlach.

Rappels sur les moments cinétiques

Définition générale d'un moment cinétique en mécanique quantique

En mécanique quantique on appelle moment cinétique $\boldsymbol{J}$ tout ensemble de trois observables (opérateurs hermitiques) J_x, J_y, J_z vérifiant :

$$\boldsymbol{J} \wedge \boldsymbol{J} = i\hbar\, \boldsymbol{J} \tag{1.1}$$

c'est-à-dire :

$$[J_x, J_y] = i\hbar\, J_z, \text{etc.} \tag{1.2}$$

Carré scalaire du moment cinétique

On introduit l'opérateur :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \tag{1.3}$$

$\boldsymbol{J}$ a les propriétés suivantes :

i. J^2 est hermitique.

ii. $[J^2, \boldsymbol{J}] = 0$

iii. $\langle \psi | J^2 | \psi \rangle \geq 0$

D'après (1.2), il est impossible d'avoir des vecteurs d'état qui soient vecteurs propres communs à plus d'une composante d'un moment cinétique (excepté le cas trivial : $\boldsymbol{J} = 0$). Par contre, d'après $[J^2, \boldsymbol{J}] = 0$, on peut avoir des vecteurs propres communs à J^2 et à une composante de $\boldsymbol{J}$ quelconque. Par tradition, on choisit J_z et le couple (J^2, J_z) constitue un ECOC (Ensemble Complet d'Opérateurs qui Commutent) pour la description du moment cinétique.

Valeurs propres et vecteurs propres de J^2 et de J_z

A partir des relations de commutation précédentes, on peut montrer que :

i. Les valeurs propres de J^2 sont positives ou nulles et on peut donc les écrire sous la forme $\hbar^2 j(j+1)$ avec $j \geq 0$.

ii. Le nombre j est nécessairement un entier ou un demi-entier positif :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \cdots$$

iii. Les valeurs propres de J_z sont de la forme : $\hbar m$ avec

$$m = -j, \ -j+1, \ -j+2, \ \cdots, j-2, j-1, j$$

Base standard d'un moment cinétique

La base formée de tous les kets $|j,m\rangle$ vecteurs propres communs de J^2 et de J_z est nomée *base standard*. On a alors :

$$J^2\,|j,m\rangle = \hbar^2\,j(j+1)\,|j,m\rangle \tag{1.5}$$

et

$$J_z\,|j,m\rangle = \hbar\,m\,|j,m\rangle \tag{1.6}$$

$$J_-\,|j,-j\rangle = 0, \quad J_+\,|j,j\rangle = 0 \tag{1.7}$$

$$J_\pm\,|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\;|j,m\pm 1\rangle \tag{1.8}$$

Représentation matricielle des opérateurs de moment cinétique dans la base standard $|j,m\rangle$

Si on utilise les relations précédentes on obtient les éléments de matrice :

$$\begin{aligned}
\langle j,m|J_x|j',m'\rangle &= \frac{\hbar}{2}\,\delta_{j,j'}\left[\sqrt{j(j+1)-m'(m'+1)}\,\delta_{m,m'+1}\right. \\
&\quad \left. + \sqrt{j(j+1)-m'(m'-1)}\,\delta_{m,m'-1}\right] \qquad (1.9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle j,m|J_y|j',m'\rangle &= \frac{\hbar}{2i}\,\delta_{j,j'}\left[\sqrt{j(j+1)-m'(m'+1)}\,\delta_{m,m'+1}\right. \\
&\quad \left. - \sqrt{j(j+1)-m'(m'-1)}\,\delta_{m,m'-1}\right] \qquad (1.10)
\end{aligned}$$

$$\langle j,m|J_z|j',m'\rangle = \hbar m\,\delta_{j,j'}\,\delta_{m,m'} \qquad (1.11)$$

$$\langle j,m|\boldsymbol{J}^2|j',m'\rangle = \hbar^2 j(j+1)\,\delta_{j,j'}\,\delta_{m,m'} \qquad (1.12)$$

Eléments de matrice des opérateurs scalaires dans la base propre d'un moment cinétique

Soit A un opérateur tel que :

$$[A,J_i] = 0; \quad i = x,y,z \tag{1.13}$$

On a alors :

i. $\langle j,m|[A,J_z]|j',m'\rangle = \hbar\,(m'-m)\,\langle j,m|A|j',m'\rangle = 0.$

ii. $\langle j,m|[A,\boldsymbol{J}^2]|j',m'\rangle = \hbar^2\,[j'(j'+1)-j(j+1)]\,\langle j,m|A|j',m'\rangle = 0.$

iii. $\langle j,m|[A,J_\pm]|j',m'\rangle = \hbar\Big[\sqrt{j'(j'+1)-m'(m'\pm 1)}\,\langle j,m|A|j',m'\pm 1\rangle$
$-\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\,\langle j,m\mp 1|A|j',m'\rangle\Big] = 0.$

$$\sqrt{j(j+1)-m(m\mp 1)}\,[\langle j,m|A|j,m\rangle - \langle j,m\mp 1|A|j,m\mp 1\rangle] = 0 \tag{1.14}$$

$$\langle j,m|A|j',m'\rangle = a(j)\,\delta_{j,j'}\,\delta_{m,m'} \tag{1.15}$$

Eléments de matrice des opérateurs vectoriels dans la base propre d'un moment cinétique : Théorème de Wigner-Eckart

Soit $\boldsymbol{V} \equiv V_x, V_y, V_z$ trois opérateurs hermitiques qui obéissent aux relations de commutation :

$$[J_x, V_x] = 0; \quad [J_x, V_y] = i\hbar\, V_z; \quad [J_x, V_z] = -i\hbar\, V_y; \tag{1.16}$$

et des relations similaires obtenues par permutation cyclique des indices. À partir de ces relations on montre que :

$$[J_z, V_\pm] = \pm\hbar\, V_\pm; \quad [J_\pm, V_\pm] = 0; \quad [J_\pm, V_\mp] = \pm 2\hbar\, V_z \tag{1.17}$$

où on a défini les opérateurs : $V_\pm = V_x \pm iV_y$.

Comme d'après (1.16) J_z et V_z commutent, on a :

$$\langle j, m | V_z | j', m' \rangle \propto \delta_{m,m'} \tag{1.18}$$

Également, de la première des relations de commutation (1.17) on a :

$$\langle j, m | (J_z V_\pm - V_\pm J_z) | j', m' \rangle = \hbar\, (m - m')\, \langle j, m | V_\pm | j', m' \rangle = \pm\hbar\, \langle j, m | V_\pm | j', m' \rangle \tag{1.19}$$

On a donc pour les éléments de matrice de $\boldsymbol{V}$, les *règles de sélection* suivantes :

$$\begin{aligned} V_z &\Longrightarrow \Delta m = m - m' = 0 \\ V_+ &\Longrightarrow \Delta m = m - m' = +1 \\ V_- &\Longrightarrow \Delta m = m - m' = -1 \end{aligned} \qquad (1.21)$$

De la deuxième des relations de commutation (1.17) on a :

$$\langle j{,}m+2|J_+V_+|j{,}m\rangle = \langle j{,}m+2|V_+J_+|j{,}m\rangle \qquad (1.22)$$

Si on introduit la relation de fermeture : $\sum_{j',m'} |j',m'\rangle\langle j',m'|$ on obtient,

$$\langle j,m+2|J_+|j,m+1\rangle\langle j,m+1|V_+|j,m\rangle = \langle j,m+2|V_+|j,m+1\rangle\langle j,m+1|J_+|j,m\rangle \quad (1.23)$$

c'est-à-dire :

$$\frac{\langle j,m+1|V_+|j,m\rangle}{\langle j,m+1|J_+|j,m\rangle} = \frac{\langle j,m+2|V_+|j,m+1\rangle}{\langle j,m+2|J_+|j,m+1\rangle} \quad (1.24)$$

et comme cette relation est valable pour tous les m entre $m = -j$ et $m = j-2$ on en déduit que :

$$\langle j,m+1|V_+|j,m\rangle = \alpha_+(j)\,\langle j,m+1|J_+|j,m\rangle \quad (1.25)$$

et compte tenu de (1.21)

$$\langle j,m'|V_+|j,m\rangle = \alpha_+(j)\,\langle j,m'|J_+|j,m\rangle \quad (1.26)$$

Finalement, de la troisième des relations de commutation (1.17) on tire :

$$\begin{aligned} -2\hbar \langle j,m|V_z|j,m\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\langle j,m+1|V_+|j,m\rangle \\ &- \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\langle j,m\,|V_+|j,m-1\,\rangle \end{aligned} \quad (1.28)$$

et donc, compte tenu de (1.27),

$$\langle j,m|V_z|j,m\rangle = m\hbar\,\alpha_+(j)$$

Un calcul analogue sur V_- conduit à :

$$\langle j,m|V_z|j,m\rangle = m\hbar\,\alpha_-(j)$$

D'où on déduit que $\alpha_+(j) = \alpha_-(j)$.

Finalement comme toute composante de $\boldsymbol{V}$ est une combinaison linéaire de V_+,V_- et V_z on peut écrire :

$$\langle j,m'|\boldsymbol{V}|j,m\rangle = \alpha(j)\,\langle j,m'|\boldsymbol{J}|j,m\rangle \tag{1.31}$$

où on noté par $\alpha(j)$ la valeur commune de $\alpha_+(j)$ et $\alpha_-(j)$. Donc à l'intérieur de l'espace $\mathcal{E}(j)$ tous les éléments de matrice de $\boldsymbol{V}$ sont proportionnels a ceux de $\boldsymbol{J}$. Ce résultat est connu comme le théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels (tenseurs de ordre 1). Un théorème plus général peut se démontrer pour des tenseurs d'ordre quelconque.

Moment cinétique total en mécanique quantique

(a) Exemple de deux particules sans spin

Considérons deux particules sans spin en interaction mutuelle via un potentiel $V_{1,2}(r_{12})$ avec $r_{12} \equiv \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ la distance entre elles. Supposons qu'en absence d'interaction, l'Hamiltonien de chaque particule s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\boldsymbol{\nabla}_i^2 + V_i(r_i); \quad i = 1{,}2 \tag{1.32}$$

Dans ces conditions on a : $[\boldsymbol{L}_i, H_i] = 0$ et $[L_i^2, H_i] = 0$.

Les états stationnaires du système peuvent donc être vecteurs propres simultanées de l'Hamiltonien total sans interaction $H_0 = H_1 + H_2$ et des opérateurs L_1^2, L_{1_z}, L_2^2 et L_{2_z}.

Si les particules sont en interaction on aura :

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}(r_{12}) \tag{1.33}$$

Si les particules sont en interaction on aura :

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}(r_{12}) \tag{1.33}$$

Si on calcule le commmutateur de H avec, par exemple, la composante z de $\boldsymbol{L}_1$, on aura :

$$[L_{1_z}, H] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V_{12}}{\partial r_{12}} \frac{y_1 x_2 - x_1 y_2}{r_{12}} \tag{1.34}$$

et on remarque que ce commutateur n'est pas nul en général.

Pour le commutateur $[L_{2_z}, H]$ on obtient :

$$[L_{2_z}, H] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V_{12}}{\partial r_{12}} \frac{y_2 x_1 - x_2 y_1}{r_{12}} \tag{1.35}$$

qui est également non nul. Par contre, si l'on définit l'opérateur *moment cinétique total* $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2$, on obtient :

$$[L_z, H] = 0 \tag{1.36}$$

On pourrait faire le même calcul pour les autres composantes du moment cinétique total et on montrerait qu'elles commutent toutes avec H. Donc, L^2 commute aussi avec H et les états stationnaires du système pourront être choisis vecteurs propres communs à H, L^2 et L_z.

Couplage spin-orbite

On considère le cas d'une particule avec spin soumise à un potentiel central $V(r)$. Dans ce cas l'opérateur moment cinétique orbital $\boldsymbol{L}$ commute avec l'Hamiltonien. D'autre part, comme cet Hamiltonien H_0 ne dépend pas des variables de spin $\boldsymbol{S}$, $[\boldsymbol{S},H_0] = 0$. Si on tient compte des effets relativistes, on doit ajouter à H_0 un terme de couplage *spin-orbite* de la forme : $H_{SO} \propto \boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}$ où la constante de proportionalité ne dépend que de la coordonnée radiale r et qui donc commute avec $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{S}$. Si on calcule les commutateurs :

$$[L_z,\boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}] = [L_z,L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] = i\hbar(L_yS_x - L_xS_y) \quad (1.37)$$

$$[S_z,\boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}] = [S_z,L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] = i\hbar(L_xS_y - L_yS_x) \quad (1.38)$$

sont tous les deux différents de zéro en général. Cependant, si on considère le moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$,

$$[J_z,\boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}] = [L_z + S_z,L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] = 0 \quad (1.39)$$

et de même pour toutes les autres composantes de $\boldsymbol{J}$. Il est évident alors que $\boldsymbol{J}$, et donc J^2, commutent avec l'Hamiltonien total $H = H_0 + H_{SO}$.

Deux spins 1/2 : états singulet et triplet

Un cas important de composition de moments cinétiques et celui de deux spins $\boldsymbol{s}_1$ et $\boldsymbol{s}_2$ avec les nombres quantiques $s_1 = 1/2$ et $s_2 = 1/2$, respectivement. On suppose que $[\boldsymbol{s}_1, \boldsymbol{s}_2] = 0$. Pour chacun des moments cinétiques on à un espace des états de spin qui peut être représenté par une base standard des vecteurs propres de deux ECOC : $s_i^2; s_{i_z}, i = 1,2$. Ces vecteurs propres ont les propriétés :

$$s_i^2 \left| s_i = 1/2, m_i = \pm 1/2 \right\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left| s_i = 1/2, m_i = \pm 1/2 \right\rangle \quad (1.40)$$

$$s_{i_z} \left| s_i = 1/2, m_i = \pm 1/2 \right\rangle = \pm\frac{\hbar}{2} \left| s_i = 1/2, m_i = \pm 1/2 \right\rangle \quad (1.41)$$

Produit tensoriel des espaces d'états

L'espace des états du système composite est celui à quatre dimensions obtenu par produit tensoriel des espaces individuels. On notera : $|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle \equiv |s_1,m_1\rangle\,|s_2,m_2\rangle$ et on aura alors les propriétés :

$$
\begin{aligned}
s_1^2|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2\,|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle \qquad & s_{1_z}|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle &= \hbar m_1\,|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle \\
s_2^2|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2\,|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle \qquad & s_{2_z}|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle &= \hbar m_2\,|s_1,s_2;m_1,m_2\rangle
\end{aligned}
\tag{1.42}
$$

où m_1 et m_2 peuvent prendre les valeurs $\pm 1/2$.

On appellera cette base : *la base produit* (en toute rigueur *produit tensoriel*).

Spin total

Si maintenant on introduit le spin total $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$ on pourra écrire :

$$S^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2\,\boldsymbol{s}_1.\boldsymbol{s}_2 = s_1^2 + s_2^2 + s_{1_+} s_{2_-} + s_{1_-}\, s_{2_+} + 2\, s_{1_z}\, s_{2_z} \qquad (1.43)$$

A partir de (1.44) on montre que :

$$[s_1^2, s^2] = 0; \quad [s_2^2, s^2] = 0 \qquad (1.44)$$

et que

$$[s_{1_z}, \boldsymbol{S}^2] = 2i\hbar(s_{1_y}\, s_{2_x} - s_{1_x}\, s_{2_y}) \neq 0 \qquad (1.45)$$

$$[s_{2_z}, \boldsymbol{S}^2] = 2i\hbar(s_{1_x}\, s_{2_y} - s_{1_y}\, s_{2_x}) \neq 0 \qquad (1.46)$$

Donc, s_1^2 et s_2^2 commutent avec S^2 mais pas s_{1_z} et s_{2_z}. Par contre, si on additionne les deux dernières équations on obtient :

$$[s_{1_z} + s_{2_z}, S^2] = [S_z, S^2] = 0 \tag{1.47}$$

Ceci est d'ailleurs normal puisque, d'après le fait que $[s_1, s_2] = 0$, les composantes de S obéissent aux mêmes relations de commutation que celles de s_1 et de s_2 et donc c'est un moment cinétique. Par ailleurs, toujours du fait que $[s_1, s_2] = 0$, on a :

$$[s_1^2, S_z] = 0; \quad [s_2^2, S_z] = 0 \tag{1.48}$$

Base du spin total

De toutes ces relations on en conclu qu'il existe un autre ECOC possible constitué des quatre opérateurs : s_1^2, s_2^2, S^2, S_z. On notera alors par : $|s_1, s_2; S, M\rangle$ les vecteurs propres communs a cet ECOC, avec les propriétés suivantes :

$$s_1^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle \tag{1.49}$$

$$s_2^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle \tag{1.50}$$

$$S^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle = S\,(S+1)\,\hbar^2 \, |s_1, s_2; S, M\rangle \tag{1.51}$$

$$S_{2_z} \, |s_1, s_2; S, M\rangle = \hbar M \, |s_1, s_2; S, M\rangle \tag{1.52}$$

avec $M = -S, -S+1, ..., S-1, S.$

Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres

Puisque s_1 et s_2 sont communs aux deux bases on utilisera pour simplifier la notation :

$$|S,M\rangle \equiv |s_1,s_2;S,M\rangle; \quad |m_1,m_2\rangle \equiv |s_1,m_1\rangle\,|s_2,m_2\rangle \tag{1.53}$$

Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres

Puisque s_1 et s_2 sont communs aux deux bases on utilisera pour simplifier la notation :

$$|S,M\rangle \equiv |s_1,s_2;S,M\rangle; \quad |m_1,m_2\rangle \equiv |s_1,m_1\rangle\,|s_2,m_2\rangle \tag{1.53}$$

$$S_z|m_1,m_2\rangle = (s_{1_z} + s_{2_z})\,|m_1,m_2\rangle = \hbar\,(m_1+m_2)\,|m_1,m_2\rangle \tag{1.54}$$

et donc que les états $|m_1,m_2\rangle$ sont déjà vecteurs propres de S_z et leurs valeurs propres sont $\hbar M$ avec $M = m_1 + m_2$. On en conclut que seuls les états de même valeur de la somme m_1+m_2 (états dégénérés en nombre quantique M) peuvent se combiner linéairement pour définir les états $|S,M\rangle$. Les états non dégénérés devraient donc être vecteurs communs aux deux bases. On peut en effet vérifier, en utilisant (1.44) et (1.43), que pour les états non dégénérés $|m_1 = \pm 1/2, m_2 = \pm 1/2\rangle$ on a :

$$S^2\,|m_1 = \pm 1/2, m_2 = \pm 1/2\rangle = 2\hbar^2\,|m_1 = \pm 1/2, M_2 = \pm 1/2\rangle \qquad (1.55)$$

ce qui correspond à un spin total $S = 1$, puisque $S(S+1) = 2$.

Nous avons également :

$$S^2\,|m_1 = \pm 1/2, m_2 = \mp 1/2\rangle = \hbar^2\left(|m_1 = \pm 1/2, m_2 = \mp 1/2\rangle + |m_1 = \mp 1/2, m_2 = \pm 1/2\rangle\right) \qquad (1.56)$$

et si on prend la somme et la différence de ces deux expressions :

$$S^2\left(|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle\right) = 2\,\hbar^2\left(|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle\right) \qquad (1.57)$$

$$S^2\left(|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle\right) = 0 \qquad (1.58)$$

De ces deux expressions on en conclut que l'état somme est vecteur propre de S^2 avec valeur propre $2\hbar^2$ (ce qui correspond a $S = 1$) et que l'état différence est également vecteur propre avec valeur propre 0 (c'est-à-dire avec $S = 0$). On peut vérifier que ces deux états sont orthogonaux entre eux, leur normalisation pouvant être assurée par un facteur $1/\sqrt{2}$.

La conclusion de ce calcul élémentaire est que le spin total peut prendre les valeurs $S = 0$ et $S = 1$. L'état avec $S = 0$ est non dégénéré avec $M = 0$. On l'appelle *l'état singulet*. L'état avec $S = 1$ est triplement dégénéré $M = 0, \pm 1$ et l'appelle de ce fait *l'état triplet*. En résumé :

$$\begin{aligned} |S=1,M=+1\rangle &= |m_1=1/2,m_2=1/2\rangle \\ |S=1,M=\ \ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|m_1=-1/2,m_2=1/2\rangle + |m_1=1/2,m_2=-1/2\rangle\Big) \\ |S=1,M=-1\rangle &= |m_1=-1/2,m_2=-1/2\rangle \end{aligned} \tag{1.59}$$

et

$$|S=0,M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|m_1=-1/2,m_2=1/2\rangle - |m_1=1/2,m_2=-1/2\rangle\Big) \tag{1.60}$$

Couplage de 2 moments cinétiques quelconques

Soit deux moments cinétiques $\boldsymbol{j}_1$ et $\boldsymbol{j}_2$ qui conmutent.

De la même manière que pour les spins on dénotera par :

$$|m_1,m_2\rangle \equiv |j_1,m_1\rangle\,|j_2,m_2\rangle \tag{1.64}$$

les vecteurs d'états de la base standard produit, de dimension $(2j_1+1)(2j_2+1)$. L'ECOC correspondant est constitué de : $j_1^2, j_{1_z}, j_2^2, j_{2_z}$.

Par ailleurs, on dénotera par $|J,M\rangle$ la base correspondant à l'ECOC : j_1^2, j_2^2, J^2, J_z.

Valeurs propres de J^2

On sait que $J \leq J_{max} = j_1 + j_2$ et que les valeurs de J sont tous entiers ou tous demi-entiers. Par ailleurs, la base est de dimension $(2j_1+1)(2j_2+1)$. Donc,

$$\sum_{J=J_{min}}^{J=J_{max}} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \tag{1.65}$$

On a :

$$\sum_{J=J_{min}}^{J=J_{max}} (2J+1) = \sum_{n=0}^{n=J_{max}-J_{min}} (2n+2J_{min}+1) = (J_{max}+1)^2 - J_{min}^2 \tag{1.66}$$

et donc :

$$J_{min}^2 = (J_{max}+1)^2 - (2j_1+1)(2j_2+1) = (j_1-j_2)^2 \tag{1.67}$$

On obtient alors la règle dite *triangulaire* :

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \tag{1.68}$$

Vecteurs propres du moment cinétique total dans la base produit : coefficients de Clebsch-Gordan

On commence par l'état $|J{=}J_{max}, M{=}J_{max}\rangle$, c'est-à-dire :

$$|J{=}J_1+J_2, M{=}J_1+J_2\rangle = |m_1{=}j_1, m_2{=}j_2\rangle \tag{1.69}$$

On applique l'opérateur J_- sur le premier membre :

$$J_- \left|_{J=j_1+j_2, M=j_1+j_2}\right\rangle = \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} \left|_{J=j_1+j_2, M=j_1+j_2-1}\right\rangle \tag{1.70}$$

En calculant ensuite l'action de $J_- = j_{1-} + j_{2-}$ sur le deuxième membre de (1.70) :

$$J_- \left|_{m_1=j_1, m_2=j_2}\right\rangle = \hbar \sqrt{2j_1} \left|_{m_1=j_1-1, m_2=j_2}\right\rangle + \hbar \sqrt{2j_2} \left|_{m_1=j_1, m_2=j_2-1}\right\rangle \tag{1.71}$$

et alors on en déduit que :

$$\begin{aligned} \left|_{J=j_1+j_2, M=j_1+j_2-1}\right\rangle &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + J_2}} \left|_{m_1=j_1-1, m_2=j_2}\right\rangle \\ &+ \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} \left|_{m_1=j_1, m_2=j_2-1}\right\rangle \end{aligned} \tag{1.72}$$

On peut maintenant par orthogonalisation obtenir :

$$\begin{aligned} \left|_{J=j_1+j_2-1, M=j_1+j_2-1}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} \left|_{m_1=j_1-1, m_2=j_2}\right\rangle \\ &+ \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} \left|_{m_1=j_1, m_2=j_2-1}\right\rangle \end{aligned} \tag{1.73}$$

où le choix du terme qui va porter le signe moins, est conventionnel.

Cette procédure peut être poursuivie pour obtenir tous les autres états de la base du moment cinétique total. Habituellement on écrit :

$$|J,M\rangle = \sum_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle \tag{1.74}$$

où les nombres (qu'on choisit réels par convention) $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle$ sont appelés *coefficients de Clebsch-Gordan* (C-G).

L'atome d'hydrogène

Le problème est donc la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de l'opérateur énergie (hamiltonien) d'un électron soumis au potentiel V(**r**) créé par le proton.

Le potentiel s'écrit (Il s'agit de l'énergie potentielle et non du potentiel électrique):

$$V(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Et l'équation aux valeurs propres s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(r)\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

Problème à symétrie sphérique

La symétrie sphérique

Le potentiel auquel est soumis l'électron présente deux caractéristiques:

i) Il est à symétrie sphérique (il ne dépend que de r, et ne dépend pas des angles θ et φ)

ii) Il décroît en 1/r (potentiel coulombien), ce qui est considéré comme une décroissance lente.

Le fait que le potentiel présente la symétrie sphérique confère aux solutions un certain nombre de propriétés remarquables, valables pour tout potentiel possédant cette symétrie, indépendamment de sa forme explicite.

La décroissance en 1/r est spécifique à ce problème et sera traitée comme telle.

Nous abordons tout d'abord les propriétés liées à la symétrie sphérique du potentiel.

Un ensemble complet d'observables qui commutent

Le potentiel étant à symétrie sphérique, le système de coordonnées le plus adapté est bien sûr le système de coordonnées sphériques(Voir § I-3 ch VI).

Dans ce système, le laplacien s'écrit:

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

Le fait remarquable du laplacien est que le terme entre parenthèse n'est autre que l'opérateur carré du moment cinétique $\widehat{\mathbf{L}^2}$.

L'opérateur hamiltonien s'écrit donc :

$$\widehat{\mathbf{H}} = - \frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\widehat{\mathbf{L}^2}}{2\, m_e\, r^2} + \widehat{\mathbf{V}}(r)$$

où $\widehat{\mathbf{L}^2}$ n'est fonction que de θ et φ.

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

$\widehat{\mathbf{L}^2}$ pouvant lui même s'exprimer en fonction de $\widehat{\mathbf{L}_\mathbf{z}}$:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}^{\,2}}{\sin^2\theta}$$

$\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$,n'étant lui même fonction que de φ.

$$\widehat{\mathbf{L}}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Il est alors très facile de vérifier que les trois opérateurs $\widehat{\mathbf{H}}$, $\widehat{\mathbf{L}^2}$ et $\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$ commutent 2 à 2. Ceci est dû au fait que $\widehat{\mathbf{L}^2}$, qui ne dépend que des variables θ et φ commute avec $\widehat{\mathbf{V}}$, qui ne dépend que de la variable r. $\widehat{\mathbf{L}^2}$ commute avec les termes qui ne dépendent que de r et avec lui même.

En vertu du théorème III des observables qui commutent, il existe une base de fonctions propres $\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ commune à $\widehat{\mathbf{H}}, \widehat{\mathbf{L}^2}$ et $\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$ telle que:

$$\widehat{\mathbf{H}}\, \varphi_{n,\ell,m} = E_n\, \varphi_{n,\ell,m}$$
$$\widehat{\mathbf{L}^2}\, \varphi_{n,\ell,m} = \ell\,(\ell+1)\,\hbar^2\, \varphi_{n,\ell,m}$$
$$\widehat{\mathbf{L}_\mathbf{z}}\, \varphi_{n,\ell,m} = m\,\hbar\, \varphi_{n,\ell,m}$$

Si nous pouvons écrire a priori ces solutions,

Il existe au moins un couple (ℓ, m) définissant un sous espace propre $\mathscr{F}(\ell, m)$ de $\widehat{\mathbf{L}^2}$ et $\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$ de dimension supérieure à 1. Dans ce sous espace il faut diagonaliser $\widehat{\mathbf{H}}$.

Nous verrons par la suite que $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$ ne forment pas un ensemble complet mais que $\widehat{\mathbf{H}}, \widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_\mathbf{z}$ en forment un.

Forme générale des solutions

on cherche des solutions en variables séparées de la forme générale:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r)\; Y_{\ell}^{m}(\theta, \varphi)$$

L'équation de l'hamiltonien aux valeurs propres devient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r\,R(r)\;\; g\,(\theta,\varphi) + \frac{\widehat{L^2}}{2m_e\, r^2} R(r)\;\; g\,(\theta,\varphi)\; + V(r)\,R(r)\;\; g\,(\theta,\varphi) = E\,R(r)\;\; g\,(\theta,\varphi)$$

Divisons par le produit R(r) g(θ,φ), multiplions par $2m_e r^2$ et isolons la partie angulaire, il vient:

$$-\frac{2\,m_e\,r^2}{R(r)}\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(\,r\,R(r)\,)\;+ 2\,m_e\,r^2\,(V(r) - E) \;=\; \frac{\widehat{L^2}g(\theta,\varphi)}{g(\theta,\varphi)} = Cste$$

Nous avons ajouté = Cste, car pour que deux fonctions de variables indépendantes (r d'une part et (θ,φ) d'autre part) soient égales, il faut et il suffit que chacune des fonctions soit égale à la même constante.

Nous connaissons déjà les solutions de l'équation aux valeurs propres:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 g(\theta,\varphi) = \text{Cste } g(\theta,\varphi)$$

Les fonctions propres sont les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$.
Les valeurs propres sont égales à $\hbar\, \ell\, (\ell+1)$

La partie radiale satisfait à:

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell\,(\ell+1)\,\hbar^2}{2\, m_e\, r^2} + V(r)\right] R_{n,\ell}(r) = E_n\ R_{n,\ell}(r)$$

La solution générale est du type:

$$\varphi(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)\ Y_\ell^m\ (\theta,\varphi)$$

$R_{n,\ell}$ dépend de n, indice de la valeur propre, et de ℓ car, comme on peut le voir ci-dessus, à chaque valeur de ℓ correspond une équation particulière de R(r).

Forme générale des solutions

on cherche des solutions en variables séparées de la forme générale:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r)\ Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

L'équation de l'hamiltonien aux valeurs propres devient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r\,R(r)\ g(\theta,\varphi) + \frac{\widehat{L^2}}{2m_e\, r^2} R(r)\ g(\theta,\varphi) + V(r)\,R(r)\ g(\theta,\varphi) = E\,R(r)\ g(\theta,\varphi)$$

Divisons par le produit $R(r)\ g(\theta,\varphi)$, multiplions par $2m_e r^2$ et isolons la partie angulaire, il vient:

$$-\frac{2\,m_e\,r^2}{R(r)}\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r\,R(r)\right) + 2\,m_e\,r^2\left(V(r) - E\right) = \frac{\widehat{L^2}g(\theta,\varphi)}{g(\theta,\varphi)} = Cste$$

Nous connaissons déjà les solutions de l'équation aux valeurs propres:

$$\widehat{L}^2 g(\theta,\varphi) = Cste\ \ g(\theta,\varphi)$$

Les fonctions propres sont les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$.
Les valeurs propres sont égales à $\hbar\,\ell\,(\ell+1)$

La partie radiale satisfait à:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\, m_e\, r^2} + V(r) \right] R_{n,\ell}(r) = E_n \; R_{n,\ell}(r)$$

La solution générale est du type:

$$\varphi(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)\; Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

$R_{n,\ell}$ dépend de n, indice de la valeur propre, et de ℓ car, comme on peut le voir ci-dessus, à chaque valeur de ℓ correspond une équation particulière de R(r).

Potentiel effectif

La symétrie sphérique → des solutions de la forme:

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r}\; u_{n,\ell}(r)$$

Posons

$$V_{eff}(r) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\, m_e\, r^2} + V(r)$$

V(r) négatif, et d'autant plus négatif que r est petit. Ce terme tend à piéger l'électron au voisinage du proton.

$\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\, m_e\, r^2}\right)$ toujours positif, et d'autant plus positif que r est petit . Ce terme se comporte comme un potentiel centrifuge qui tend fortement à éloigner l'électron de l'origine.

A l'origine le terme V(r) s'efface devant $\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\, m_e\, r^2}\right)$. L'équation "à une dimension" aux valeurs propres devient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\, m_e}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\, m_e\, r^2}\right] u_{n,\ell}(r) = 0$$

On propose $u = A\, r^s$.

Il vient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\, s\,(s-1) + \frac{\ell\,(\ell+1)\,\hbar^2}{2\,m} \right] A\, r^{s-2} = 0$$

qui conduit à: $\ell\,(\ell+1) - s\,(s-1) = 0$

qui admet deux solutions:

$$s = \ell+1 \quad \text{et} \quad s = -\ell$$

Si $s = -\ell$, u (r) se comporte à l'origine comme $\frac{1}{r^{\ell}}$ et R varie comme $\frac{1}{r^{\ell+1}}$. Cette solution de R(r) est non normalisable pour $\ell > 0$.

Si $s = \ell+1$, u (r) se comporte à l'origine comme $r^{\ell+1}$ et R(r) se varie comme r^{ℓ}, ce qui ne pose pas de problème de normalisation.

Effectuons le changement de variable:

$$\rho = \frac{r}{a_0}$$ où a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr

posons :

$$\lambda^2 = -\frac{E}{E_I}$$ où E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

En écrivant $E/E_I = -\lambda^2$ (positif) on ne retient que les valeurs de E négatives, celles qui correspondent à des états liés.

L'équation devient:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l\,(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} - \lambda^2\right] u(\rho) = 0$$

-Etude du comportement à l'infini:

Si ρ tend vers l'infini, les termes $\frac{\ell\,(\ell+1)}{\rho^2}$ et $\frac{2}{\rho}$ deviennent négligeables devant λ^2 et asymptotiquement, l'équation différentielle prend la forme:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2\right) u_\infty(\rho) = 0$$

Cette équation présente deux solutions évidentes:

$$u^+_\infty(\rho) \approx e^{\lambda\rho} \qquad u^-_\infty(\rho) \approx e^{-\lambda\rho}$$

u^+ diverge à l'infini et n'est pas une solution acceptable, aussi recherche-t-on des solutions de la forme:

u^+ diverge à l'infini

solutions de la forme: $u(\rho) = e^{-\lambda\rho}\, y(\rho)$

En effectuant le remplacement de $u(\rho)$ on trouve une équation différentielle en $y(\rho)$ qui s'écrit:

$$y'' - 2\lambda y' + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right) y = 0$$

·Développement en série entière

A l'origine, y (ρ) se comporte comme u(ρ) car le terme $e^{-\lambda\rho}$ est égal à 1. On cherche alors des solutions de la forme:

$$y(\rho) = \rho^{\ell+1} \sum_q c_q \rho^q$$

Le terme de plus bas degré $c_0\rho^{\ell+1}$ assure le comportement à l'origine.

Remplaçons dans l'équation différentielle y(ρ) et ses dérivées par leur développement:

$$y(\rho) = \sum_q c_q \rho^{q+\ell+1}$$

$$y' = \sum_q (q+\ell+1) c_q \rho^{q+\ell}$$

$$y'' = \sum_q (q+\ell+1)(q+\ell) c_q \rho^{q+\ell-1}$$

Aussi, classons les termes de l'équation différentielle selon les puissances de ρ:

puissance de ρ	y''	$- 2\lambda y'$	$\frac{2y}{\rho}$	$- \frac{\ell(\ell+1)y}{\rho^2}$
$\approx \rho^{\ell-1}$	$\ell(\ell+1)c_0$			$-\ell(\ell+1)c_0$
$\approx \rho^{\ell}$	$(\ell+1)(\ell+2)c_1$	$-2\lambda(\ell+1)c_0$	$2c_0$	$-\ell(\ell+1)c_1$
$\approx \rho^{q+\ell-1}$	$(q+\ell+1)(q+\ell)c_q$	$-2\lambda(q+\ell)c_{q-1}$	$2c_{q-1}$	$-\ell(\ell+1)c_q$

Le terme général apparaît dès la deuxième puissance $\approx \rho^{\ell}$.

Il s'écrit:

$$c_q\left[(q+\ell)(q+\ell+1) - \ell(\ell+1)\right] + c_{q-1}\,2\left[1 - \lambda(q+\ell)\right] = 0$$

Il introduit une récurrence entre c_q et c_{q-1}. :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2\left(1 - \lambda(q+\ell)\right)}{q(q+2\ell+1)}$$

-Condition de quantification

Il faut tronquer la série et de faire en sorte que à partir d'un certain rang k, tous les c_q soient nuls.

il existe un nombre k tel que $c_k = 0$.

ℓ étant donné , $c_k = 0$ si le numérateur de la relation de récurrence est nul soit:

$$\left(1 - \lambda\,(k+\ell)\right) = 0$$

Cela impose une condition sur λ :

$$\lambda_{k,\ell} = \frac{1}{k+\ell}$$

Et puisque l'énergie E est liée à λ par: $\lambda^2 = -\frac{E}{E_I}$, il s'ensuit une condition de quantification de l'énergie:

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k+\ell)^2}$$

Regroupement des états de même énergie

La manière habituelle de présentation consiste à regrouper les états par niveaux d'énergie. Ceux-ci sont repérés par hauteurs de gris dans le tableau du paragraphe précédent.

Niveau $E_1 = -E_I$: $(\ell+k=1)$ $(\ell=0\ ,\ k=1)$

Niveau $E_2 = -\frac{E_I}{4}$: $(\ell+k=2)$ $(\ell=0,\ k=2)$, $(\ell=1,\ k=1)$

Niveau $E_3 =-\frac{E_I}{9}$: $(\ell+k=3)$ $(\ell=0,\ k=3)$, $(\ell=1, k=2)$, $(\ell=2, k=1)$

(nous n'avons pas fait figurer les m, mais il est clair que chaque couple (ℓ,k) est , par les valeurs de m variant de $-\ell$ à $+\ell$, $2\ell+1$ fois dégénéré)

Aussi pose t-on $n=k+\ell$ et caractérise-t-on chaque niveau par n.

Un niveau d'énergie s'écrit: $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$, ce qui est identique au résultat donné par le modèle de Bohr.

n étant donné, ℓ peut prendre des valeurs de 0 à n-1

ℓ étant donné, m peut prendre des valeurs de -ℓ à +ℓ.

Tableau de fonctions radiales:

Les fonctions radiales $R_{n,\ell}$ de plus bas degré s'écrivent.

(1s) $$R_{1,0}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

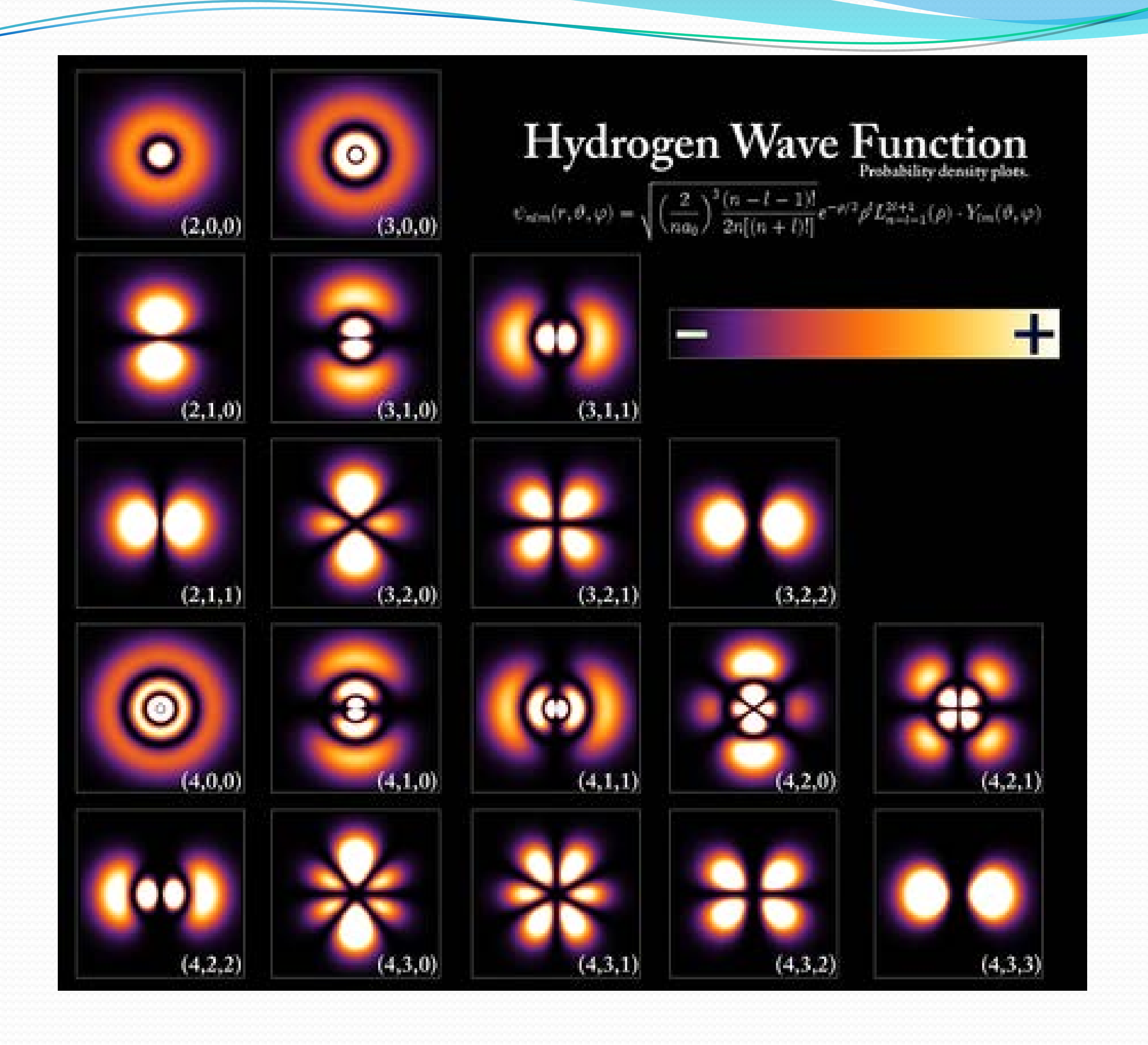
(2s) $$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

(2p) $$R_{2,1}(r) = \frac{2}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2\,a_0}\right)$$

(3s) $$R_{3,0}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2\,r}{3a_0} + \frac{2\,r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

(3p) $$R_{3,1}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3\,a_0}\right)$$

(3d) $$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3\,a_0}\right)$$



Hydrogen Wave Function
Probability density plots.
$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} e^{-\rho/2} \rho^{\ell} L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\rho) \cdot Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$
−
+
(2,0,0)
(3,0,0)
(2,1,0)
(3,1,0)
(3,1,1)
(2,1,1)
(3,2,0)
(3,2,1)
(3,2,2)
(4,0,0)
(4,1,0)
(4,1,1)
(4,2,0)
(4,2,1)
(4,2,2)
(4,3,0)
(4,3,1)
(4,3,2)
(4,3,3)